

N° d'ordre :

THESE

présentée à

l' Université de Paris VI

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Roland TUFEU

SUJET de la THESE : Etude expérimentale en fonction de la température et de la pression de la conductivité thermique de l'ensemble des gaz rares et des mélanges hélium-argon.

Soutenue le 28 Avril 1971 devant la commission d'Examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. R. VICHNIEVSKY.. }
J. SAUREL..... } Examineurs
P. JOHANNIN..... }

B. VODAR.....Invité

PARIS 1971

N° d'ordre :

THESE

présentée à

l' Université de Paris VI

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Roland TUFEU

SUJET de la THESE : Etude expérimentale en fonction de la température et de la pression de la conductivité thermique de l'ensemble des gaz rares et des mélanges hélium-argon.

Soutenue le 28 Avril 1971 devant la commission d'Examen

M. R. LUCAS.....Président

MM. R. VICHNIEVSKY.. }
J. SAUREL..... } Examineurs
P. JOHANNIN..... }

B. VODAR.....Invité

PARIS 1971

THE

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF LEEDEN



1871

Je prie Monsieur VODAR, Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions, de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordée dans l'exécution de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur LUCAS, Membre de l'Institut, d'avoir accepté de diriger ce travail et de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur SAUREL qui a bien voulu être mon parrain au C.N.R.S. et qui s'est toujours intéressé au développement de mes recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur JOHANNIN pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour les nombreuses discussions qui ont permis de lever bien des difficultés qui se sont présentées.

Je sais gré à Monsieur le Professeur VICHNIEVSKY d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur KIEFFER, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

J'associe à la réalisation de ce travail toute l'équipe de la conductivité thermique, Messieurs LE NEINDRE, BURY, PIOTROWSKI, GARRABOS. Leur aide efficace a permis de mener cette étude à bonne fin.

Je remercie également Messieurs BOUQUET et SCHATTE pour leur contribution à la réalisation de l'appareillage, Monsieur WARION pour la mise au point des programmes de calcul, Mademoiselle FEFERMAN et Madame PIERRE pour la dactylo-

graphie de ce mémoire.

Ce travail a été rendu possible grâce à l'aide
du Centre National de la Recherche Scientifique et a été
effectué au Laboratoire des Hautes Pressions à Bellevue.

Avertissement

Tous les symboles utilisés sont explicités dans le texte.

Les figures sont groupées en fin de texte. Elles sont suivies d'une annexe donnant les valeurs expérimentales de la conductivité thermique des gaz rares.

TABLE des MATIERES

—o—o—o—o—o—o—o—o—o—o—o—o—o—o—o—o—

INTRODUCTION

CHAPITRE I

LE COEFFICIENT DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE
INTRODUCTION PAR LA THERMODYNAMIQUE DES PHENOMENES IRREVERSIBLES.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- I - Considérations générales
- II - Description de l'appareillage
 - 1 - Cellule
 - 2 - Installation haute pression
 - 3 - Description du thermostat.

CHAPITRE III

DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE A PARTIR DES GRANDEURS
EXPERIMENTALES.

- I - Expression du flux de chaleur transmis par conduction à travers la couche gazeuse.
- II - Correction à apporter à la puissance totale émise dans le cylindre intérieur pour obtenir le flux de chaleur transmis par conduction par le fluide.
 - 1 - transport de chaleur par convection et rayonnement
 - a) transfert par convection
 - b) transfert par radiation
 - 2 - Conduction parallèle par les solides
- III- Correction sur la différence de température mesurée.

CHAPITRE IV

PRECISION DES MESURES

- I - Expression analytique donnant la conductivité thermique du fluide en expérience.

- II - Evaluation de la précision dans la détermination du coefficient de conductibilité thermique.
- III - Erreur dans la détermination de la température
- IV - Erreur dans la détermination de la pression.

CHAPITRE V

RESULTATS DES MESURES.

- I - Gaz rares
 - 1 - Argon
 - 2 - Helium
 - 3 - Néon
 - 4 - Krypton
 - 5 - Xenon
- II - Mélanges Hélium Argon

CHAPITRE VI

PRINCIPE DES ETATS CORRESPONDANTS APPLIQUE AUX PROPRIETES DE TRANSPORT DES GAZ MONOATOMIQUES.

- I - Réduction des coefficients de transport
 - 1 - Introduction
 - 2 - Réduction utilisant les paramètres moléculaires
 - 3 - Réduction utilisant les constantes critiques
- II - Application du principe des états correspondants à la conductivité thermique.
 - 1 - Gaz dilués
 - 2 - Gaz denses

CHAPITRE VII

PREDICTION THEORIQUE DES COEFFICIENTS DE TRANSPORT.

- I - Méthode des fonctions de distribution
 - 1 - Introduction
 - 2 - Expression formelle des flux
 - 3 - Calcul explicite des flux de chaleur

a) Gaz dilués

α) Equation de Boltzmann

β) Solution de l'équation de Boltzmann

b) Gaz modérément denses

α) Théorie d'Enskog

β) Théorie de Bogoliubov

γ) Théorie de Hoffmann et Curtiss

c) Fluides denses

α) Théorie de Rice et Alnatt

β) Théorie de Allen et Cole

II - Méthode de la fonction d'autocorrélation.

III- Théories particulières applicables aux propriétés de transport des gaz modérément denses.

CHAPITRE VIII

ETUDE COMPARATIVE DES THEORIES ET DE L'EXPERIENCE.

I - Gaz dilués

1 - Introduction

2 - Détermination des constantes du potentiel intermoléculaire

a) Potentiel de Lennard Jones

b) Potentiel de sphères rigides

3 - Comparaison des résultats avec la théorie

a) Gaz purs

b) Mélanges hélium argon

II - Gaz modérément denses

1-Gaz purs

a) Développements en fonction de la densité

b) Première correction au coefficient de conductibilité thermique d'un gaz dilué : terme linéaire en densité.

2-Mélanges hélium argon

III - Gaz denses.

CONCLUSION.

INTRODUCTION,

Une application des méthodes de la mécanique statistique du non équilibre aux phénomènes de dissipation dans les fluides a conduit à exprimer les flux macroscopiques en termes des propriétés moléculaires. Mais le calcul explicite de ces flux présente des difficultés qui ne peuvent généralement être surmontées qu'avec l'aide d'hypothèses simplificatrices qui portent sur la nature des interactions et sur la forme des expressions suivant que le fluide se trouve à plus ou moins grande densité. En particulier le choix de modèles moléculaires simples (molécules parfaitement sphériques, potentiel intermoléculaire schématique) réduit notablement ces difficultés.

Les gaz rares, monoatomiques, sont évidemment ceux qui se rapprochent le plus des modèles théoriques. C'est la raison essentielle qui nous a conduit à effectuer une étude systématique du coefficient de conductibilité thermique de ces gaz dans un large domaine de température et de pression, les données existantes étant jusqu'alors très insuffisantes.

Après avoir défini le coefficient de conductibilité thermique à partir des concepts de la thermodynamique des phénomènes irréversibles (Chapitre I), nous donnons une description de l'appareillage mis en oeuvre pour sa détermination (Chapitre II). Nous insistons sur les modifications apportées à un dispositif existant, modifications entraînées par l'emploi de gaz couteux.

Les deux chapitres qui suivent sont consacrés à l'analyse approfondie du fonctionnement de la cellule de mesure, et à l'évaluation de la précision des mesures.

Les résultats sont présentés dans le chapitre V. Ils portent sur l'ensemble des gaz rares dans des domaines de températures compris entre la température ambiante et 330°C et de

pression compris entre la pression atmosphérique et 1000 bar environ, ainsi que sur des mélanges hélium-argon dans le même domaine de température et jusqu'à la pression de 200 bar .

La comparaison des résultats expérimentaux avec les prédictions théoriques dont nous rappellerons succinctement les méthodes d'approche, constitue la dernière partie de ce mémoire. Cette comparaison s'effectue dans trois domaines de densité du gaz : gaz dilué (pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique), gaz modérément dense (densité inférieure à la densité critique), gaz dense (densité voisine de celle du liquide). Dans le domaine modérément dense, les conséquences des développements théoriques récents qui conduisent à substituer au développement de la conductivité λ en puissance de la densité ρ , un développement de la forme : $\lambda(\rho)_T = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + (\lambda' + \lambda'' \log \rho) \rho^2$ font l'objet d'une attention particulière.

CHAPITRE I

LE COEFFICIENT DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

INTRODUCTION PAR LA THERMODYNAMIQUE DES PHENOMENES IRREVERSIBLES.

Le coefficient de conductibilité thermique peut être introduit à partir des concepts généraux de la thermodynamique des processus irréversibles dont les développements sont applicables aux états hors d'équilibre.

I - Généralités

1) Evolution de l'entropie selon un processus irréversible

a) densités x des variables extensives ^(*) X

La formulation locale d'une théorie macroscopique admet qu'un système est un milieu continu. Un volume aussi petit soit-il contient un grand nombre d'éléments et lorsqu'on parle de déplacement d'un point on s'intéresse au déplacement d'un volume infinitésimal contenant un grand nombre d'éléments que l'on assimile à ce point.

Dans ces conditions, étant donné un paramètre extensif X , on peut définir une densité x telle que :

$$X = \int_V x \, d\tau$$

où V est le volume total du système.

A côté des densités x de X on peut définir des quantités spécifiques $\bar{x}$, c'est à dire rapportées à l'unité de masse, telles que :

$$X = \int_V \rho \bar{x} \, d\tau$$

b) modification locale d'une grandeur X

Etant donné une variable extensive X , nous appellerons flux

(*) Les variables définies à l'aide du système pris comme un tout sont appelées variables extensives. De telles variables sont additives

de X la grandeur ϕ_x telle que la quantité X qui traverse la surface Σ par unité de temps soit donnée par

$$\int_{\Sigma} \phi_x n d\tau$$

Si nous considérons un volume v_0 limité par une surface Σ_0 , la quantité de X quittant le volume v_0 par unité de temps est :

$$\int_{\Sigma_0} \phi_x n d\tau$$

la normale n à la surface Σ_0 est orientée positivement vers l'extérieur. La variation de X par unité de temps à l'intérieur de v_0 peut aussi s'écrire :

$$-\int_{v_0} \frac{\partial x}{\partial t} d\tau + \int_{v_0} \sigma_x d\tau$$

où $\int \sigma_x d\tau$ est un terme représentant l'existence possible d'une source de X.

En transformant l'intégrale de surface à l'aide du théorème de la divergence, on obtient l'expression :

$$\frac{\partial x}{\partial t} + \text{div } \phi_x = \sigma_x \quad (1-1)$$

Remarque

Si X est une grandeur obéissant à une loi de conservation, σ_x est nul et (1) devient :

$$\frac{\partial x}{\partial t} + \text{div } \phi_x = 0 \quad (1-1')$$

Par exemple la loi de conservation de masse dans un système continu s'exprime par l'équation dite de continuité pour la densité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \phi_M = 0$$

ou
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho \omega = 0 \quad (1-2)$$

ω est la vitesse macroscopique.

c) évolution de l'entropie S dans un processus irréversible

Au cours d'un processus irréversible, l'entropie d'un système isolé ne pouvant que croître, la forme locale de la loi décrivant l'évolution de l'entropie contiendra nécessairement un terme de

source /

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div } \phi_s = \sigma_s \quad (1-3)$$

ou

$$\frac{\partial \rho \bar{s}}{\partial t} + \text{div } \phi_s = \sigma_s \quad (1-4)$$

En distinguant dans l'expression du flux d'entropie totale un terme de convection $\rho \bar{s} \omega$ qui décrit le transport d'entropie associé au transport de matière avec la vitesse ω ,

(1-4) s'écrit :

$$\frac{\partial \rho \bar{s}}{\partial t} + \text{div} (\rho \bar{s} \omega + \phi_s^*) = \sigma_s \quad (1-5)$$

Sachant que la dérivée totale par rapport au temps d'une quantité spécifique $\bar{x}$ s'écrit :

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{\partial \bar{x}}{\partial t} + \omega \cdot \text{grad } \bar{x} \quad (1-6)$$

et compte tenu de l'équation de continuité (1-2), on obtient l'expression :

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{\partial \rho \bar{x}}{\partial t} + \text{div } \rho \bar{x} \omega \quad (1-7)$$

(1-5) devient :

$$\frac{d\bar{s}}{dt} = - \text{div } \phi_s^* + \sigma_s \quad (1-8)$$

2) Expression de la source d'entropie

a) axiome de l'équilibre local

Si les paramètres extensifs d'un système peuvent être définis quelque soit l'état du système, par contre la définition du des paramètres intensifs n'a de sens que pour les états d'équilibre.

Pour un système hors d'équilibre, il est nécessaire d'énoncer l'axiome de l'équilibre local : "Un système en état hors d'équilibre peut toujours être considéré comme la réunion de sous-systèmes en état d'équilibre".

Si l'on suppose donc le système infinitésimal qui à l'instant t se trouve au point r en équilibre stable, l'entropie spécifique locale $\bar{s}$ fonction des quantités extensives spécifiques locales $\bar{x}_i$ permet de définir les paramètres intensifs entropiques Z_i au

point r

$$Z_i = \frac{\partial \bar{S}}{\partial x_i} \quad (1-9)$$

Remarque

Z_i est dit paramètre conjugué de X_i par rapport à S . A côté de la représentation entropique, on définit d'autres représentations obtenues par inversion de la représentation entropique. Ainsi la représentation énergétique est définie par la fonction $U(S, X)$ où X désigne indifféremment l'ensemble des paramètres extensifs différents de U et S .

Les paramètres intensifs énergétiques Y_i sont définis par :

$$Y_i = \frac{\partial U}{\partial X_i} \quad (1-10)$$

Y_i est dit paramètre conjugué de X_i par rapport à U .

La température thermodynamique T étant définie par

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (1-11)$$

Z_i et Y_i sont liés par la relation

$$Y_i = -TZ_i \quad (1-12)$$

b) expression de la source d'entropie

L'axiome de l'équilibre local permet d'écrire :

$$\frac{d\bar{S}}{dt} = \sum_i Z_i \frac{d\bar{x}_i}{dt} \quad (1-13)$$

Le flux d'entropie ϕ_S^* peut être défini à partir des flux ϕ_i^* de X_i

$$\phi_S^* = \sum_i Z_i \phi_i^* \quad (1-14)$$

En portant (1-13) et (1-14) dans (1-8)

$$\sigma_S = \rho \sum_i Z_i \frac{d\bar{x}_i}{dt} + \text{div} \left(\sum_i Z_i \phi_i^* \right) \quad (1-15)$$

Compte tenu de 1-1') et de (1-7)

$$\sigma_S = - \sum_i Z_i \text{div} \phi_i^* + \text{div} \left(\sum_i Z_i \phi_i^* \right) \quad (1-16)$$

D'où l'expression de la source d'entropie :

$$\sigma_S = \sum_i \phi_i^* \cdot \text{grad} Z_i \quad (1-17)$$

On appelle Forces thermodynamiques F_i les grandeurs physiques définies par :

$$F_i = \text{grad } Z_i \quad (1-18)$$

3) Coefficients cinétiques

Si les paramètres intensifs varient d'un point à l'autre du système, celui-ci n'est pas en état d'équilibre et cela se traduit par l'existence de flux non nuls. Dans le cas où l'évolution du système est décrite par un processus de Markoff, les flux sont des fonctions des forces thermodynamiques.

Nous nous limiterons au cas des forces thermodynamiques faibles et nous considérerons que les flux ϕ_i^* sont des fonctions linéaires et homogènes des forces thermodynamiques F_j

$$\phi_i^* = \sum_j L_{ij} F_j \quad (1-19)$$

Les coefficients L_{ij} sont appelés coefficients cinétiques. Ils sont en général fonction des paramètres intensifs.

II - Conductivité thermique

Les forces thermodynamiques F_i que nous avons définies par $\text{grad } Z_i$ ne sont pas d'un emploi très commode. Du point de vue pratique il est préférable d'introduire les paramètres intensifs énergétiques Y_i . Nous définissons ainsi de nouvelles forces et de nouveaux flux qui sont également reliés linéairement.

En particulierisant le flux d'énergie interne ϕ_u^*

$$Z_u = \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{u}} = \frac{1}{T} \quad (1-20)$$

et σ_s s'écrit :

$$\sigma_s = \phi_u^* \cdot \text{grad } \frac{1}{T} + \sum_i \phi_i^* \cdot \text{grad } Z_i \quad (1-21)$$

$$\text{Or,} \quad Z_i = -\frac{Y_i}{T} \quad (1-22)$$

d'où

$$\sigma_s = \left(\phi_u^* - \sum_i Y_i \phi_i^* \right) \text{grad } \frac{1}{T} - \sum_i \phi_i^* \frac{\text{grad } Y_i}{T} \quad (1-23)$$

Or par définition
$$\phi_{\mu}^* - \sum_i \gamma_i \phi_i^* = T \phi_s^* \quad (1-24)$$

Nous appellerons flux de chaleur q le flux $T \cdot \phi_s^*$

$$\sigma_s = q \cdot \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_i \phi_i^* \frac{\text{grad} \gamma_i}{T} \quad (1-25)$$

La Force thermodynamique conjuguée du flux de chaleur q est $\text{grad} \frac{1}{T}$.

En ignorant les processus de diffusion et les réactions chimiques, nous avons plus simplement :

$$\sigma_s = q \cdot \text{grad} \frac{1}{T} \quad (1-26)$$

Suivant (1-19), on peut écrire :

$$q = -\lambda \cdot \text{grad} T \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{L}{T^2} \quad (1-27)$$

Cette relation est simplement la loi de Fourier avec la conductivité thermique λ . Le domaine de validité de la loi phénoménologique est exactement le même que celui de la loi de Fourier et peut être discuté d'une façon complète dans le cas des gaz pour lesquels une théorie statistique détaillée est possible.

On peut montrer que (1-27) est valable toutes les fois que la variation relative de la température est petite sur une distance égale au libre parcours moyen l des molécules.

$$\frac{l}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \ll 1$$

Cette condition est satisfaite dans la plupart des cas usuels et les lois phénoménologiques peuvent être considérées comme fournissant de bonnes approximations pour les processus de transport.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Considérations générales

Dans le domaine des températures moyennes où nous avons effectué cette étude, c'est à dire de la température ambiante à 335 C environ, une analyse critique des différentes techniques utilisables pour la mesure de la conductivité thermique des fluides [1] a montré que les méthodes stationnaires étaient plus précises que les méthodes dynamiques ou non stationnaires. Parmi ces méthodes stationnaires nous avons considéré essentiellement la méthode à plaques parallèles, à sphères concentriques, à fil chaud et la méthode des cylindres coaxiaux. Cette dernière nous semble plus simple à mettre en oeuvre pour une étude des gaz comprimés à haute température. Nous avons donc conservé et adapté la méthode des cylindres coaxiaux verticaux, sans anneaux de garde, introduite au laboratoire par P. Johannin [2] et utilisée ensuite par B. Le Neindre [1] qui a effectué des mesures du coefficient de conductibilité thermique de quelques fluides (Ar , He , N_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO_2) jusqu'à environ 700 C et 1000 bar. La précision annoncée par B. Le Neindre est supérieure à 2,5%. La comparaison de ses résultats avec ceux d'autres auteurs ayant utilisé des méthodes différentes, en particulier ceux de Michels et de ses collaborateurs [3,4] corrobore cette appréciation des erreurs. Cette précision de 2,5% qu'il semble difficile d'améliorer lorsque l'on doit effectuer des mesures dans un domaine relativement étendu de température et de pression compte tenu en particulier des incertitudes sur la grandeur du transport de chaleur par rayonnement, justifie par ailleurs le choix de cette méthode relativement facile à mettre en oeuvre.

Description de l'appareillage

1 - Cellule

La figure 1 représente une section transversale de la cellule de mesure dont nous allons donner une description succincte.

Le cylindre extérieur C_1 (cylindre receptr) a une longueur de 200 mm, un diamètre extérieur de 49 mm et un diamètre intérieur de 20 mm. Des trous percés dans l'épaisseur de ce cylindre, dont l'extrémité avoisine la couche d'étude, sont prévus pour loger cinq thermocouples (un pour la mesure de la température, quatre pour la mesure des différences de température.).

Le cylindre intérieur C_2 (cylindre émetteur) a une longueur de 120 mm et un diamètre de 19,5 mm. Il est terminé à son extrémité inférieure par un tronc de cône d'angle 90° et de base 11 mm. Dans cette base cinq trous sont forés : un trou axial pour recevoir l'élément chauffant, quatre trous centrés à 90° et légèrement inclinés par rapport à l'axe pour y loger les thermocouples.

Le centrage de C_2 dans C_1 est assuré par deux pièces G_1 et G_2 pouvant glisser à frottement doux dans C_1 . Un trou à la partie supérieure du cylindre C_2 assure le centrage sur la pointe de quartz A_1 sertie dans G_1 . Le centrage de la partie inférieure est assuré par quatre cales de quartz A_2 serties dans la partie tronconique du cylindre intérieur puis rectifiées suivant un cône d'angle 90° qui porte sur un cône de même angle usiné sur la pièce G_2 . Des ressorts pressant sur G_1 et G_2 maintiennent en place le cylindre intérieur entre les deux pièces de centrage G_1 et G_2 .

L'axe XX' est l'axe commun à C_1 , C_2 , G_1 , G_2 , A_1 . Les pièces C_1 , C_2 , G_1 , G_2 sont réalisées en argent pur. Ce métal a été choisi d'une part pour son coefficient de conductibilité thermique élevé qui réduit les chutes de température entre les parois des cylindres et les thermocouples et améliore l'uniformité longitu-

dinale de température, d'autre part pour sa faible émissivité ($\epsilon_{Ag} \approx 0,02$ lorsque l'argent est parfaitement poli) qui reste constante si l'on ne dépasse pas 450 C (car en dessous de cette température l'oxydation de l'argent est négligeable) et qui minimise les échanges par radiation.

Par suite du coût élevé des gaz rares (en particulier du Krypton et du Xenon) nous ne pouvions envisager de les comprimer dans l'ensemble de l'installation. Nous avons donc réduit la quantité de gaz nécessaire à ces expériences en le comprimant seulement dans l'intervalle compris entre les cylindres. La cellule est rendue étanche par la soudure aux extrémités du cylindre extérieur C_1 de deux embouts E. Pour permettre le passage étanche des fils d'amenée de courant à l'élément chauffant et des fils des thermocouples situés dans le cylindre intérieur, ce dernier est prolongé vers l'extérieur par un tube mince P en platine rhodié. La faible épaisseur du tube (0,2 mm) et la mauvaise conductivité thermique du platine rhodié minimisent les pertes longitudinales qui s'effectuent par l'intermédiaire de ce tube. Le tube P est soudé à l'embout inférieur par l'intermédiaire d'une membrane ondulée en argent pour éviter les contraintes dues aux dilatations qui pourraient modifier le centrage de C_2 dans C_1 . Le tube de platine P est isolé thermiquement de la pièce de centrage G_2 par une pièce d'alumine frittée H. La figure 2 montre le détail de la partie inférieure de la cellule. La pièce d'alumine H engagée à frottement doux sur le tube de . Ainsi les pertes de chaleur ne s'effectuent qu'à travers des solides. Nous espérons par cette disposition que ces pertes parallèles seraient indépendantes de la conductivité thermique des fluides en expérience. Nous verrons plus loin en étudiant ces pertes parallèles qu'en fait les résistances thermiques de contact dépendent du fluide en expérience.

L'embout supérieur porte un tube de faible diamètre intérieur (2 mm) pour l'introduction du gaz dans la cellule.

La quantité de chaleur créant le gradient de température dans la couche de fluide est émise dans le cylindre intérieur

par une résistance électrique bobinée sur un cylindre d'alumine et placée dans le trou percé suivant l'axe du cylindre intérieur.

Les quatre thermocouples du cylindre intérieur en série avec quatre thermocouples du cylindre extérieur fournissent la moyenne des différences de température entre les points correspondants des deux cylindres.

Le cinquième thermocouple dans C_1 au voisinage de la couche de fluide donne la température de l'expérience.

Les thermocouples sont en platine / platine rhodié 10%, couples choisis pour leur grande stabilité sous pression.

Les forces électromotrices engendrées par ces couples, le courant dans l'élément chauffant (par la mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon de $0,1 \Omega$ parcourue par le même courant), la tension aux bornes de l'élément chauffant (par l'intermédiaire d'un diviseur de tension $10 \Omega / 10000 \Omega$) sont mesurées à l'aide d'un potentiomètre (fabriqué par LEEDS et NORTHRUP) avec une précision de $(\pm 0,01 \% \pm 0,1 \mu V)$.

La figure 3 donne le schéma du dispositif d'alimentation de l'élément chauffant et du circuit de mesure.

2 - Installation haute pression

La cellule ne pouvant supporter sans dommage une surpression intérieure ou extérieure importante (au maximum 2 bar), la compression du gaz rare dans la cellule impose qu'une pression soit appliquée à l'extérieur de la cellule, la maintenant à chaque instant en équipression. Cette étude a donc nécessité la mise en oeuvre d'un système bigaz dont la figure 4 donne le schéma de principe.

La cellule est placée dans une enceinte haute pression constituée par un corps principal (4) de diamètre intérieur 50 mm, et de diamètre extérieur 130 mm prolongé par deux tubes de 10 mm de diamètre intérieur.

Le tube inférieur permet la sortie des fils de mesure hors du thermostat. Il réunit le corps (4) à la partie basse (7) maintenue à la température ambiante. Cette partie (7) comprend

une tête haute pression percée de huit entrées de courant, coniques, isolées par une gaine de téflon. Quatre de ces entrées sont soudées aux fils des thermocouples, les quatre autres aux fils d'amenée de courant de l'élément chauffant et aux fils de mesure de tension à ses bornes.

Le tube supérieur est terminé par une pièce (6) également à température ambiante. Sur cette pièce (6) deux tubes haute pression sont branchés, l'un pour l'introduction du gaz assurant la mise en équipression de la cellule et l'autre pour l'introduction du gaz rare dans la cellule.

La compression du gaz est obtenue grâce à la mise en oeuvre d'un séparateur-compresseur (figure 5) spécialement construit pour la présente étude. Le gaz dont on mesure la conductibilité thermique est contenu dans une enceinte déformable reliée par une canalisation haute pression à la cellule de mesure. La compression s'effectue par l'admission dans le récipient qui contient cette enceinte déformable d'un fluide de compression sous une pression progressivement croissante. Le fluide de compression (nous avons choisi l'azote pour son faible coût) est envoyé en même temps dans l'enceinte haute pression (4) à l'extérieur de la cellule pour la maintenir en équipression.

Deux impératifs nous ont guidés dans le choix d'un séparateur-compresseur :

- 1) Recherche d'un grand rapport de compression (volume mort aussi réduit que possible) pour que la pression initiale du gaz à utiliser pour atteindre la pression finale de 1000 bar, soit aussi faible que possible.

- 2) Réalisation d'une étanchéité parfaite entre le gaz compresseur et le gaz comprimé pour éviter la pollution de ce dernier. Ces mesures impliquent de travailler avec un gaz pur que l'on pourra récupérer après un cycle de compression pour l'étudier à une autre température.

La solution la plus classique (celle qui a été adoptée par la plupart des expérimentateurs antérieurs) aurait consisté à

utiliser un siphon à mercure jouant le rôle de piston liquide et de séparateur.

Les utilisateurs de ce système en connaissent bien les principaux inconvénients :

1) Risque de pollution par le mercure des canalisations, des enceintes haute pression et des cellules de mesure lors d'incidents de fonctionnement (montée ou chute brutale de pression de part et d'autre du siphon). Les manipulations avec ce type de séparateur surtout en bi-gaz, sont toujours très délicates.

2) Pollution des gaz comprimés par dissolution du mercure dans ces gaz [5] .

Les autres systèmes existant sont les séparateurs à piston libre et les séparateurs à membrane déformable.

Dans un séparateur à piston libre la compression du gaz s'effectue par l'intermédiaire d'un piston solide coulissant dans un cylindre. Malgré les améliorations apportées aux joints glissants , ce type de séparateur n'a pas été réalisé jusqu'à ce jour avec une parfaite étanchéité.

Dans les séparateurs à membrane déformable, les fluides compresseur et comprimé sont parfaitement séparés, ces séparateurs utilisent soit une membrane plane soit une membrane ondulée dite thermostatique.

a) la membrane plane ne donne, pour un déplacement unique, qu'une faible variation de volume et elle ne peut être utilisée que pour la séparation (comme détecteur différentiel de pression) sauf si l'on décrit plusieurs cycles comme dans un compresseur "Corblin". Ce type de compresseur ne pouvait nous convenir car il était impossible avec ce système de comprimer le gaz en maintenant la cellule en équipression.

b) la membrane ondulée est plus satisfaisante mais la variation de volume tolérée pour un usage répété ne peut correspondre qu'à un changement de longueur de la membrane de $\pm 10\%$ par rapport à sa longueur au repos. L'utilisation de ce type de membrane conduit à des appareils encombrants. De plus il est dif-

ficile de diminuer suffisamment les volumes résiduels, le rapport de compression est donc limité.

Les inconvénients présentés par les différentes solutions apportées au problème de la compression d'un fluide par l'intermédiaire d'un second fluide nous ont amenés à étudier et concevoir un compresseur d'un type nouveau.

Pour cela nous avons mis à profit l'existence de tubes déformables qui sont des soufflets métalliques à diaphragmes soudés, en acier inoxydable. Ces soufflets sont réalisés à partir d'assiettes annulaires ondulées, complémentaires, soudées bord à bord, alternativement à l'intérieur et à l'extérieur. Ce soufflet constitue l'organe essentiel du compresseur-séparateur. La figure 6 montre une coupe d'un tel soufflet.

Il est fixé sur une des pièces d'extrémité (4) du corps principal (1). Cette pièce est prolongée de façon à constituer un bourrage réduisant le volume mort à son minimum, en compression complète lorsque les assiettes constituant le soufflet s'appliquent les unes sur les autres. L'autre pièce d'extrémité (7) est prolongée par un tube portant à l'intérieur une résistance bobinée sur une tige de "plexiglass" de diamètre 6 mm (6). Un détecteur solidaire de l'extrémité libre du soufflet constitué par un tube portant trois contacts ressorts glisse sur cette résistance et détermine la position à chaque instant de cette extrémité à l'aide d'un montage potentiométrique. Un lecteur sensible à mieux que 0,5 mm près, pour les positions extrêmes évite les surpressions internes ou externes, donc la détérioration du soufflet et de la cellule de mesure.

L'étanchéité du soufflet raccordé par soudure à la pièce d'extrémité a été testée à l'hélium pour un taux de fuite de 10^{-7} atm / cm³ / sec.

La variation de volume entre son allongement de 20 % et la compression totale est de 500 cm³. Ceci correspond à un déplacement de 250 mm de l'extrémité libre du soufflet constituée de 330 paires "d'assiettes" d'un diamètre extérieur de 56,3 mm et d'un diamètre

intérieur de 43,6 mm. . Le volume résiduel (il s'agit essentiellement de l'espace subsistant entre les assiettes qui ne peuvent s'appliquer complètement les unes sur les autres du fait de l'épaisseur de la soudure) est tel que le rapport volumétrique entre les positions extrêmes est de l'ordre de 13. Ainsi avec le compresseur séparateur dont les caractéristiques sont données précédemment, nous avons pu avec 50 l de Xenon atteindre la pression de 1000 bar souhaitée pour la présente étude.

L'installation haute pression annexe comporte du côté fluide compresseur un compresseur thermique (2) permettant d'obtenir à partir de bouteilles commerciales (8) l'azote à 1000 bar.

Pour l'étude du Krypton et du Xenon, le gaz est d'abord transféré par condensation de la bouteille commerciale (9) de volume 1 litre dans l'enceinte haute pression (12) d'un volume de 100 cm³. Ainsi les quatre cinquièmes du gaz sont utilisés.

Conduite d'une montée en pression

Le vide est d'abord effectué dans l'ensemble cellule-soufflet dont on a testé préalablement l'étanchéité avec un détecteur de fuite à l'hélium. Le gaz à étudier est progressivement introduit jusqu'à ce que le soufflet prenne la position correspondant à son allogement maximum. Le gaz compresseur est alors admis simultanément dans le corps du compresseur et dans l'enceinte haute pression contenant la cellule. Cette admission, très lente pour éviter la création de pertes de charges importantes dans les canalisations se fait jusqu'à écrasement presque complet du soufflet. On remplit à nouveau lentement le soufflet. Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que la pression de remplissage du soufflet soit telle que la dernière compression permette d'obtenir la pression maximum de 1000 bar.

Par exemple pour le Xenon, le remplissage du soufflet sous 50 bar permet d'atteindre la pression de 1000 bar recherchée.

Le processus inverse est employé pour la décompression.

La pression, mesurée à l'aide de manomètres de type Bourdon fabriqués par la Société Heise, est celle du fluide compresseur. Le soufflet ayant une raideur très faible (l'allongement de 20% et la compression totale s'effectuent avec des différences de pressions respectivement de 0,2 bar et 0,5 bar à partir de la pression atmosphérique) la pression du gaz en expérience est la même que celle du gaz compresseur compte tenu de la précision de nos manomètres de mesure.

3 - Description du thermostat (figure 7)

La cellule et son enceinte haute pression sont placées dans un thermostat : la méthode est dite à "chauffage externe" par opposition à la méthode à "chauffage interne" dans laquelle la cellule de mesure est placée dans un four et l'ensemble cellule-four dans l'enceinte haute pression. Si avec une méthode à chauffage externe la pression admissible dans l'enceinte haute pression est rapidement limitée quand la température augmente (La charge de rupture et la limite élastique des alliages réfractaires à base de Fer, Nickel ou Cobalt généralement utilisés pour la fabrication des enceintes, diminuent très rapidement au dessus de 600 C), par contre, homogénéité et stabilité de température sont obtenues sans difficulté.

Le thermostat à circulation d'huile sous pression d'environ 5. bar, avait été utilisé pour l'étude de la conductibilité thermique de l'hélium [6] puis de l'eau et de l'eau lourde [7,8]. Il permet d'atteindre une température de 350 C. Le thermostat est constitué par un cylindre terminé à ses extrémités par deux hémisphères. Le thermostat est à double circulation et comporte intérieurement un système de chicanes. L'isolement est assuré par d'épais matelas de laine de verre. Le thermofluide est préchauffé avant d'être envoyé dans le thermostat. Ce préchauffage est assuré, par six résistances de faible inertie thermique pouvant émettre

chacune une puissance de 1 kilowatt sous 220 volts. L'enroulement de chaque résistance est contenu dans un tube métallique rempli de magnésie servant d'isolant électrique. Trois des résistances fonctionnent à pleine puissance, une quatrième est alimentée par une tension variable fournie par un auto-transformateur. Ces quatre résistances sont mises en service manuellement. La puissance délivrée par les deux dernières résistances est contrôlée par un régulateur de température.

La plage des températures comprises entre 50 et 350 C est couverte en agissant indépendamment ou simultanément sur l'un des trois dispositifs suivants :

1) Le refroidissement par une circulation d'eau du thermofluide au niveau de la pompe.

2) La vitesse de rotation de la pompe (trois vitesses différentes sont prévues).

3) Le préchauffage en choisissant la puissance émise par les résistances mises en service manuellement.

La puissance contrôlée par le régulateur est au maximum de 2 kilowatts.

Pour obtenir une température donnée on doit choisir les facteurs précédemment définis pour que le régulateur fonctionne à son niveau optimum c'est à dire approximativement la moitié du niveau maximum.

L'élément sensible pour la régulation de la température est un thermomètre à résistance de platine fourni par la Société Johnson Matthey, et ayant une résistance de 22Ω à 20 C. Cet élément est placé dans la paroi de la bombe haute pression. Il est associé à un régulateur de température à action continue fonctionnant par thyatron, dont le principe a été décrit par R. Aumont [9] .

La figure 8 donne le schéma fonctionnel du régulateur

L'intensité moyenne du courant débité par le thyatron est réglable entre 0 et le courant maximum de 8 Ampères par variation du déphasage de la tension appliquée à la grille de commande. Le déphasage est obtenu en combinant une tension en quadrature avec

la tension plaque et la tension de déséquilibre d'un pont de wheastone à résistances alimenté en courant alternatif et comportant la résistance de platine dans une de ses branches. La tension aux sommets du pont est, au voisinage de l'équilibre, proportionnelle à la variation de température, et en phase ou en opposition de phase avec la tension d'alimentation du pont suivant que la variation de température est positive ou négative.

Le thermostat permet d'atteindre les conditions souhaitables d'homogénéité et de stabilité de température nécessaires à la mesure de la conductibilité thermique.

La valeur de cette stabilité au niveau de la cellule est nettement supérieure à nos possibilités de mesure : les fluctuations de température décelées par le thermocouple logé dans la paroi du cylindre extérieur de la cellule sont inférieures à 0,01 C.

CHAPITRE III

DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE A PARTIR DES GRANDEURS EXPERIMENTALES

I - Expression du flux de chaleur transmis par conduction à travers la couche gazeuse.

La quantité de chaleur q_c transmise par unité de temps, par conduction à travers la couche gazeuse confinée entre les deux cylindres est déterminée en appliquant la loi de Fourier.

Compte tenu de la géométrie de la cellule, q_c se décompose de la façon suivante :

$$q_c = \frac{2 \pi L}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \lambda_g \Delta T_g + \frac{\pi r_1^2}{e_1} \lambda_g \Delta T_g + \frac{S_{TC}}{e_2} \lambda_g \Delta T_g + q_a \quad (3-1)$$

où λ_g est le coefficient de conductibilité thermique du gaz en expérience

$\Delta T_g = T_2 - T_1$: la différence de température entre les cylindres,

L : la longueur du cylindre intérieur,

r_1 : le diamètre extérieur du cylindre émetteur,

r_2 : le diamètre intérieur du cylindre récepteur,

e_1 : la distance entre l'extrémité supérieure du cylindre émetteur et la pièce de centrage G_1 ,

e_2 : la distance entre la partie tronconique du cylindre émetteur et la pièce de centrage G_2 ,

S_{TC} : la surface de la partie tronconique du cylindre émetteur,

q_a : un terme prenant en compte les effets d'angles.

On tient compte du terme q_a en remplaçant dans la formule (3-1) les valeurs L , r_1 et S_{TC} précédemment définies par les dimensions L' , r'_1 et S'_{TC} de la couche moyenne de fluide de faible épaisseur.

L'expression (3-1) s'écrit alors plus simplement :

$$q_c = \frac{1}{K} \cdot \lambda_g \cdot \Delta T_g \quad (3-2)$$

Les expressions (3-1) et (3-2) supposent que les surfaces des cylindres au contact de la couche gazeuse aient des températures uniformes T_1 et T_2 , qu'il n'y ait pas de discontinuité de température à l'interface gaz-solide et que le milieu fluide soit isotrope. Les deux cylindres doivent également être parfaitement concentriques.

La faible épaisseur de fluide (nous en expliquerons plus loin les avantages) ne permet pas d'obtenir la constante K à partir de la mesure des dimensions de la cellule avec une précision suffisante. De plus, son calcul suppose l'uniformité du diamètre des cylindres et leur parfaite concentricité.

Il est possible de tourner la difficulté en se fondant sur l'identité formelle des équations régissant le champ électrique et le champ thermique en régime de conduction. Nous déterminons la constante K de l'appareil par la mesure de la capacité C du condensateur constitué par les deux cylindres. Cette méthode avait été utilisée par Johannin [2] et Le Neindre [1].

$$K = \epsilon_0 \epsilon_r / C \quad (3-3)$$

ϵ_0 = constante diélectrique du vide,

ϵ_r = constante diélectrique de l'air par rapport au vide,

C = capacité en m^{-1} .

La constante K a la valeur K_0 à la température ambiante (20 C). Elle a les dimensions de l'inverse d'une longueur, sa valeur K_T à toute autre température T est obtenue par :

$$K_T = K_0 / [1 + \alpha_{Ag} (T - 20)]$$

où α_{Ag} est le coefficient de dilatation thermique de l'argent ($\alpha_{Ag} \approx 19 \cdot 10^{-6}$).

Le centrage est supposé ne pas subir de modifications sous l'effet de la température et de la pression.

On mesure d'abord la capacité C_1 entre le cylindre intérieur prolongé par le tube de platine rhodié P et l'ensemble cylindre extérieur-pièces de centrage avant la soudure de l'embout in-

férieur, puis la capacité C_2 entre un tube de même cote que le tube de platine rhodié P, et positionné comme ce dernier, et la pièce de centrage G_2 .

$$C = C_1 - C_2$$

Plusieurs mesures ont été effectuées pour des positions différentes du cylindre intérieur par rapport au cylindre extérieur. L'identité des valeurs trouvées permet de vérifier la coaxialité des deux cylindres.

La capacité effective C_0 à 20 C, après une correction de 1 p qui tient compte de la constante diélectrique des supports de quartz, a été trouvée égale à $251,5 \pm 0,5$ pF pour la cellule utilisée dont l'intervalle de mesure est de 0,26 mm.

$$\text{ainsi } K_0 = 3,52 \cdot 10^{-2} \text{ m}^1$$

Apparemment il est simple de calculer λ_g à partir de (3-2) Malheureusement le flux de chaleur q_c transmis par conduction à travers le fluide ne représente qu'une partie de la puissance totale émise dans le cylindre intérieur.

De plus la différence de température ΔT est mesurée par des couples placés dans les parois des cylindres et non dans la couche de fluide.

II. Correction à apporter à la puissance totale Q émise dans le cylindre intérieur pour obtenir le flux de chaleur transmis par conduction par le fluide

La quantité de chaleur totale Q émise par unité de temps dans la résistance chauffante au centre du cylindre intérieur, déterminée à partir de la mesure de courant I et de la tension V est transmise au cylindre extérieur :

1) à travers la couche de fluide simultanément par conduction q_c , par convection q_k , par rayonnement q_R .

2) par conduction à travers les éléments solides q_s (picots de centrage, tube de platine rhodié P et pièce d'alumine H). Des pertes de chaleur s'effectuent également vers l'extérieur de la cellule par les fils de mesure et d'amenée de courant et par les gaines d'alumine isolant ces fils.

1) Transfert de chaleur par convection et rayonnement

Le calcul du transfert simultané de chaleur par conduction, par convection et par rayonnement dans une couche de fluide est dans le cas général un problème compliqué qui ne peut être résolu qu'en adoptant un certain nombre d'approximations.

Nous nous attacherons à montrer que compte tenu de nos conditions expérimentales, ce calcul peut être évité : le choix d'un faible intervalle de mesure rend négligeable le terme de transfert convectif, le terme de transfert par radiation peut être évalué en supposant le gaz parfaitement transparent.

a) Transfert par convection

Une analyse théorique exacte de la convection est très compliquée et le calcul du transfert de chaleur ne peut être effectué que dans des cas très particuliers.

Le calcul suppose que soit connu le régime de convection (laminaire, turbulent ou intermédiaire). Les critères permettant de prévoir ce régime dépendent de la géométrie du système, des conditions limites, de la nature du fluide (indépendamment des grandeurs thermodynamiques). Bien que des formules empiriques aient été proposées [10] pour des géométries simples, seules des mesures expérimentales permettent de déterminer les conditions de passage d'un régime à l'autre pour des géométries complexes.

Dans l'hypothèse d'un régime laminaire, le flux de chaleur q_K transmis par convection par une couche fluide confinée entre deux plaques parallèles verticales peut être calculé en faisant état de nombreuses approximations : température uniforme des pa-

rois, propriétés du fluide autres que la densité constantes, gradient de température non modifié par la convection.

Si λ'_g est la conductivité apparente du fluide mesuré en régime convectif et λ_g la conductivité réelle, l'erreur introduite par la convection est reliée au nombre de Rayleigh R_a par la relation [10]

$$\frac{\lambda'_g - \lambda_g}{\lambda_g} = C R_a \frac{e}{L} \quad (3-4)$$

où R_a est le nombre de Rayleigh, produit des nombres de Grashof et de Prandtl.

e : l'épaisseur de la couche de fluide

L : la dimension verticale des plaques

C : une constante numérique

Rappelons la définition du nombre de Rayleigh :

$$R_a = G_R \cdot P_R = \frac{g \beta \rho^2 c_p e^3 \Delta T}{\eta \lambda_g} \quad (3-5)$$

dans cette expression g est l'accélération de la pesanteur,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

le coefficient de dilatation du fluide

ρ

la densité du fluide,

c_p

la chaleur spécifique à pression constante du fluide,

e

l'intervalle entre les deux plaques,

ΔT

la différence de température entre

les deux plaques,

η

la viscosité du fluide,

et λ_g

la conductivité thermique du fluide.

A température et pression constantes, $(\lambda'_g - \lambda_g) / \lambda_g$ est proportionnel à $e^4 \Delta T$.

Cette formule établie dans le cas très particulier de plaques parallèles verticales, montre cependant que l'on a intérêt à réduire l'épaisseur de la couche de fluide si l'on veut limiter la convection.

Nous remarquerons ensuite que l'erreur introduite par la

convection dépendra de la différence de température ΔT entre les deux cylindres. Le transfert de chaleur par convection pourra donc être considéré comme négligeable lorsque la valeur apparente de la conductivité thermique du fluide sera indépendante de ΔT conformément à la validité de la loi de Fourier.

Si la convection existe, l'extrapolation des mesures à $\Delta T = 0$ pour une température et une pression constantes, permettra d'éliminer le terme convectif dans la conductivité apparente.

Dans la région critique du Xénon où la convection risque d'être très importante, nous avons vérifié que nos mesures à pression et à température constantes étaient indépendantes de la différence de température ΔT , ceci dans la limite de précision de nos mesures.

Remarque : Comme nous le verrons plus loin lors de l'examen des résultats de nos mesures, les isothermes $\lambda_g = f(\rho)_T$ sont déformées au voisinage de la densité critique jusqu'à une température θ environ égale à $1,3 \theta_c$.

Il semble maintenant admis que ce comportement n'est pas lié à la présence de convection, mais qu'il correspond effectivement à une anomalie du coefficient de conductibilité thermique dans le domaine critique

b) Transfert par radiation

Les gaz rares purs étudiés sont parfaitement transparents aux radiations. Le flux de chaleur q_R transmis par radiation est donné par la loi de Stefan Boltzmann :

Si θ_2 et θ_1 sont les températures absolues des deux cylindres

$$q_R = S F \epsilon_{\lambda_3} \sigma (\theta_2^4 - \theta_1^4) \quad (3-6)$$

Le rapport de longueur de l'intervalle au diamètre du cylindre intérieur étant faible, le problème peut être ramené à l'échange entre deux plaques parallèles de dimensions infinies pour lequel le facteur de forme $F = 1$.

Si θ_m est la température moyenne absolue de la couche de fluide et si $\Delta T = \theta_2 - \theta_1$ est faible devant θ_m

$$\theta_2^4 - \theta_1^4 \approx 4 \theta_m^3 \Delta T$$

Le flux de chaleur transmis par radiation sera donné par :

$$q_R = 4 \epsilon_{\lambda_g} \sigma \theta_m^3 \Delta T \quad (3-7)$$

Le pouvoir émissif de l'argent poli ϵ_{λ_g} est pris égal à 0,02.

Nous avons vérifié que le glaçage de la surface n'est pas altéré quand la température ne dépasse pas 450°C ce qui est le cas de notre étude conduite jusqu'à 335°C. Remarquons que le rapport q_R/q_c est proportionnel à e/λ , ceci justifie à nouveau le choix d'une épaisseur de fluide réduite plus particulièrement pour la mesure des faibles valeurs de la conductivité thermique des gaz rares lourds.

La valeur maximum de ce rapport est obtenue pour le Xenon à 333°C et à la pression atmosphérique où $\frac{q_R}{q_c} \approx 2,7\%$, l'épaisseur de fluide étant de 0,26 mm.

2) Conduction parallèle par les solides q_s

Nous examinons ici la conduction parallèle par les picots de centrage du cylindre intérieur, par le tube de platine rhodié et par les fils de mesure.

Cette quantité de chaleur ne peut être calculée avec une précision suffisante compte tenu de l'incertitude sur la conductivité thermique des contacts solides.

A température et pressions données (dans un domaine où le transfert par convection et rayonnement sont négligeables) nous avons vérifié que la conductivité thermique apparente du fluide calculée par la formule $Q = \lambda_{ap} \Delta T / K$ est indépendante de la puissance totale Q émise dans le cylindre intérieur et de la différence de température mesurée . Nous pouvons donc ramener les pertes de chaleur par conduction solide à un terme de conductivité parallèle λ_p .

Dans une cellule à gaz du type de celle utilisée par

P. Johannin [6] ou B. Le Neindre [1], λ_p est faible. Pour une cellule dont l'intervalle de mesure est 0,24 mm et dont les picots de centrage sont en quartz, la différence entre la valeur apparente de la conductivité thermique de l'argon à 25°C et à la pression atmosphérique, toutes corrections faites par ailleurs, et la valeur la plus probable, est $\lambda_p \# 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. La cellule étanche utilisée dans la présente étude diffère de la précédente par l'adjonction du tube mince P de platine rhodié prolongeant le cylindre intérieur. L'intervalle de mesure étant sensiblement le même, les picots de centrage également en quartz $\lambda_p \# 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, toujours par référence à la valeur la plus probable de la conductivité thermique de l'argon à 25°C et à la pression atmosphérique. Par comparaison des conductivités apparentes aux valeurs les plus probables du coefficient de conductivité thermique du gaz comme l'argon et l'hélium pour lesquels ce coefficient est très différent, B. Le Neindre a montré que λ_p est sensiblement constant quelle que soit la conductivité thermique du gaz considéré; ceci dans la limite de précision de ses mesures.

Dans notre cas la comparaison des conductivités apparentes de l'ensemble des gaz rares obtenues à la température ordinaire, à la pression atmosphérique, pour le Xenon, le Krypton, l'Argon et le Néon (les valeurs ont été extrapolées à la pression atmosphérique à partir des mesures faites à plus haute pression pour tenir compte du phénomène d'accommodation aux parois), à 100 bar pour l'hélium, avec les valeurs les plus probables de la littérature obtenues par mesures expérimentales ou par calcul à partir de la relation $\lambda = 2,5 \eta \frac{C_v}{m}$, montre que λ_p ne peut être considéré comme constant. Les points $\lambda_p = f(\lambda_g)$, où λ_g est la conductivité du gaz en expérience, se placent régulièrement sur une courbe dont l'équation peut s'écrire :

$$\lambda_p = A + \left(B + \frac{C}{\lambda_g} \right)^{-1} \quad (3-8)$$

Cette forme de correction peut être retrouvée en considérant le modèle équivalent des résistances thermiques à travers lesquelles s'effectuent les pertes, modèle représenté par la figure (10).

Ce modèle prend en compte, d'une part les résistances thermiques de contact solide-solide (argent - quartz pour les picots de centrage, platine rhodié-alumine et argent-alumine pour les pertes par la pièce d'alumine H) d'autre part la résistance thermique du film de gaz se trouvant dans les microaspérités de ces surfaces solides en contact.

Nous avons également porté sur la figure (9) la courbe de correction obtenue avec une cellule de même conception dans laquelle les picots de centrage sont en alumine frittée et dont l'intervalle de mesure est $e = 0,23$ mm (courbe 2). Il a été montré que pour des cellules à gaz absolument identiques (en particulier les picots de centrage de ces cellules étaient de même nature et de même diamètre) les conductivités parallèles sont proportionnelles à l'intervalle e de mesure.

$$\frac{\lambda_p}{e} \sim \frac{\lambda'_p}{e'} \quad (3-9)$$

Ceci signifie que les résistances thermiques R des picots de centrage sont pratiquement indépendantes de l'épaisseur de la couche de fluide. Il en est de même de la résistance thermique de la pièce d'alumine H.

Pour des cellules étanches, nous pouvons donc admettre la validité de la formule (3-9) qui permet de transformer la courbe 2 en une courbe 2' correspondant à un intervalle entre cylindre $e = 0,26$ mm égal à celui de la cellule que nous avons utilisé.

La différence entre les courbes 1 et 2' s'explique alors :

- 1) par le nombre différent des picots de centrage dans les deux cellules : 5 pour la cellule 1, 7 pour la cellule 2 .
- 2) par la nature différente des picots de centrage : quartz pour la cellule 1, alumine pour la cellule 2 .

Si l'on rappelle que pour une cellule à gaz dont les 5 picots de centrage sont en quartz et l'intervalle de mesure 0,24mm, par référence à l'argon à 25°C et à la pression atmosphérique λ_p a été trouvé égal à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, pour un intervalle de 0,26 mm cette conductivité parallèle serait de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ soit $0,32 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ par picot.

Les pertes par le tube de platine rhodié P et la pièce d'alumine H correspondent donc à une conductivité de $3,9 - 1,6 = 2,3 (10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1})$.

Pour la cellule 2 les pertes par les 7 picots d'alumine correspondant à une conductivité de $6 - 2,3 = 3,7 (10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1})$, soit $\frac{3,7}{7} = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$ par picot.

Le rapport $\frac{\lambda_p \text{ alumine}}{\lambda_p \text{ quartz}} \sim \frac{0,53}{0,32} = 1,7$ est voisin du rapport 2 trouvé par Le Neindre pour une cellule à gaz [1].

L'équation (3-8) adoptée revient à faire l'hypothèse d'une correction λ_p fonction seulement de la conductivité λ_g du gaz en expérience et donc indépendante de la température et de la pression.

III-Correction sur la différence de température mesurée

L'application de la formule (3-2) suppose la connaissance de la différence de température ΔT_g dans la couche de gaz et la linéarité du gradient de température.

1) La différence de température ΔT_m mesurée par les couples placés dans les parois des cylindres doit être corrigée par la chute de température ΔT_a dans l'argent pour obtenir la différence de température ΔT entre les surfaces des cylindres.

Si λ_m est la valeur de la conductivité déterminée à partir de ΔT_m , la valeur réelle λ_g sera donnée par :

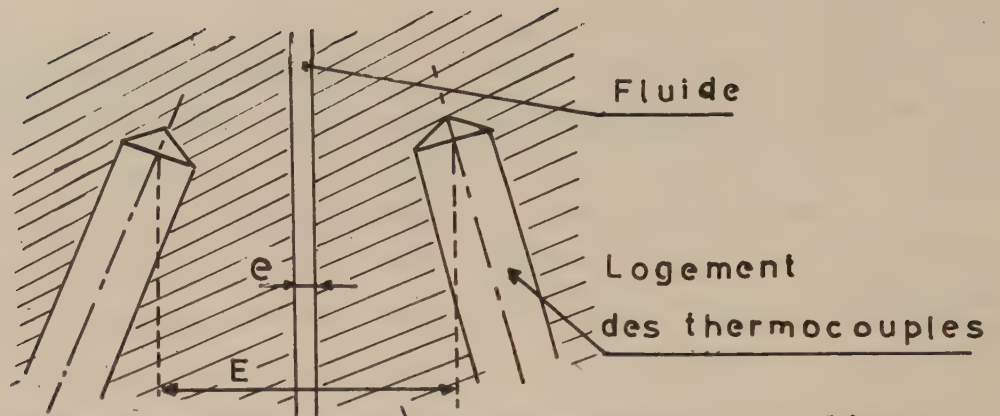
$$\lambda_g = \lambda_m \left(1 + \frac{E-e}{e \lambda_{Ag}} \lambda_g \right) \quad (3-10)$$

où E est la distance entre les points milieux des logements des thermocouples en regard,

e l'épaisseur de la couche fluide,

λ_{Ag} la conductivité thermique de l'argent.

Le schéma qui suit précise les termes introduits dans la formule précédente.



λ_m étant peu différent de λ_g , nous avons fait l'approximation :

$$\frac{E-e}{e\lambda_{Ag}} \lambda_g \lambda_m \neq \frac{E-e}{e\lambda_{Ag}} \lambda_m^2 = k \lambda_m^2 \quad (3-11)$$

$$E = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ m} ; e = 0,26 \cdot 10^{-3} \text{ m} ; \lambda_{Ag} = 420 \text{ Wm}^{-1}\text{C}^{-1} ;$$

$$k = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ W}^{-1}\text{mC}$$

La formule de correction ci-dessus est établie en admettant que la température de soudure des thermocouples est égale à celle qu'aurait le métal au même endroit si le logement des thermocouples n'avait pas été ménagé. Cette approximation est raisonnable si la profondeur du trou est grande par rapport au diamètre (rapport > 10) ce qui est le cas dans notre cellule.

2) La correction précédente qui revient à déterminer la différence de température ΔT entre les surfaces des cylindres, ne tient pas compte de la discontinuité de température éventuelle entre les surfaces des cylindres et le fluide.

Si ΔT est la différence de température entre les surfaces des cylindres et ΔT_g la chute de température dans le gaz, ces différences de température sont liées par la relation [11]

$$\Delta T = \Delta T_g + B \left(\frac{1}{P} \right) \quad (3-12)$$

B est une quantité qui dépend des propriétés physiques du gaz, du matériau constituant les cylindres, et de la géométrie de la cellule,

P est la pression du gaz .

Cette discontinuité de température est particulièrement importante pour les gaz de faible masse moléculaire (H_2 et He)

et à haute température.

Expérimentalement, cette discontinuité se manifeste par une décroissance anormale des isothermes de la conductivité apparente à faible pression quand la pression diminue. A température donnée, la décroissance commence à des pressions d'autant plus élevées que le gaz étudié est plus léger (à 335 C, elle apparaît à environ 50 bar pour l'hélium, à 10 bar pour le néon et elle n'existe pas pour le xénon à la pression atmosphérique). (Fig 11 & 12)

Il est difficile de calculer la correction à apporter aux mesures à basse pression bien qu'une relation théorique développée à partir de la théorie cinétique ait été établie, par suite des incertitudes sur les facteurs entrant dans cette équation.

Cette relation s'écrit dans le cas de cylindres coaxiaux

$$\delta T = \frac{\Delta T - \Delta T_g}{\Delta T} \approx \frac{k}{e} \frac{1}{p} \quad (3-13)$$

Dans k apparaît le coefficient d'accommodation α qui ne peut être connu avec précision à moins d'être mesuré in situ (car il dépend en particulier de l'état de surface et est donc propre à chaque cellule).

e est l'épaisseur de la couche fluide.

En ce qui concerne nos mesures de la conductivité de l'Hélium et du Néon nous avons vérifié la loi de variation linéaire de ΔT en fonction $\frac{1}{p}$ à puissance transmise constante, ce qui permet de supposer que le phénomène de décroissance anormale de la conductivité thermique aux basses pressions est lié à l'accommodation aux parois. (Fig. 13 & 14)

Dans une étude critique et comparative des résultats des mesures sur l'hélium par Johannin [6] et par Rothmann [12], Vargaftik [13] remarque que le coefficient de conductibilité thermique à la pression atmosphérique recalculé pour tenir compte du "saut de température" correspond à celui obtenu par extrapolation linéaire de la portion d'isothermes correspondant aux pressions supérieures à 100 atmosphères environ.

Pour le néon et l'hélium dilués nous avons vérifié l'identité des valeurs de la conductivité thermique fournies par les deux formes d'extrapolation suivantes :

- extrapolation à puissance transmise et température constantes de ΔT quand $\frac{1}{P}$ tend vers zéro. On obtient ainsi la chute de température ΔT_g dans le gaz à introduire dans la formule (3.2).

- extrapolation à la pression atmosphérique des valeurs de la conductivité obtenues à plus haute pression pour la même température.

C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour déterminer la valeur vraie de la conductivité des gaz à la pression atmosphérique.

Nous avons constaté que les isothermes, pour lesquelles le phénomène d'accommodation se manifeste de manière non négligeable, présentent, des hautes vers les basses pressions, une partie linéaire suivie d'une décroissance plus importante qui caractérise justement ce phénomène. L'extrapolation de la partie linéaire se fait donc avec une bonne précision.

CHAPITRE IV

PRECISION DES MESURES

Il nous paraît utile de définir les termes précision et incertitude qui sont souvent sujets à des fautes d'interprétation.

La précision d'une mesure peut être estimée de deux façons différentes. La première méthode consiste à examiner les limites de résolution de chaque lecture donnant les grandeurs indépendantes qui entrent dans l'expression permettant d'évaluer la grandeur physique mesurée, expression établie à partir de la connaissance de la théorie de l'instrument.

La seconde méthode est liée à la reproductibilité de la détermination de la grandeur physique qui est obtenue à partir d'un nombre suffisamment grand de mesures effectuées avec le même instrument dans des conditions identiques. La valeur maximum de l'écart par rapport à la valeur moyenne de la grandeur mesurée caractérise la reproductibilité et peut être assimilée à la précision de la mesure.

Le test de reproductibilité doit conduire à un écart inférieur à celui déterminé par la première méthode.

La précision ainsi définie ne tient pas compte des erreurs systématiques pour la raison simple qu'elles sont inconnues. Ces erreurs systématiques entraînent parfois des écarts entre les valeurs obtenues par des mesures indépendantes plus grands que leurs précisions respectives.

L'incertitude avec laquelle est connue une grandeur physique est introduite pour tenir compte des erreurs systématiques présentes dans la plupart des déterminations de cette grandeur. Cette incertitude ne peut être évaluée que par une analyse des résultats obtenus par plusieurs déterminations indépendantes, de cette grandeur, et par une critique de la méthode utilisée dans chaque cas. Le terme incertitude décrit l'écart, résiduel, inconciliable, entre les meilleures déterminations de la grandeur physique. L'évaluation

de l'incertitude comporte une bonne part de jugement personnel.

I - Expression analytique donnant la valeur de la conductivité thermique du fluide en expérience

L'expression donnant la valeur de la conductivité thermique du fluide s'écrit

$$\lambda_g = (\lambda_m - \lambda_p) + k \lambda_g (\lambda_m - \lambda_p) \quad (4-1)$$

avec

$$\lambda_m = K \frac{Q - q_R - q_K}{\Delta T_m} \quad (4-2)$$

$k \lambda_g (\lambda_m - \lambda_p)$ est le terme correspondant à la correction sur la différence de température mesurée ΔT_m pour tenir compte de la position des thermocouples situés dans la paroi des cylindres.

Explicitons les termes apparaissant dans l'expression de λ_m .

$$K = K_0 \frac{1}{1 + \alpha_{\lambda_g} (T_m - T_0)}$$

est la constante de la cellule à la température T_m ,

$$Q = V.I$$

est la puissance totale émise dans le cylindre intérieur,

$$q_R = 4 \epsilon_{A_g} \sigma S \theta_m^3 \Delta T$$

est le flux de chaleur transmis par rayonnement,

puisque $\Delta T \neq \Delta T_m$

$$q_R \approx 4 \epsilon_{A_g} \sigma S \theta_m^3 \Delta T_m$$

$$q_K = 0$$

(Nous avons vérifié, en particulier dans le domaine où la convection risque d'exister, que $\lambda' = K Q / \Delta T_m$ est indépendant de ΔT_m , ce qui nous autorise à négliger le transfert par convection)

La relation (4-1) s'écrit aussi :

$$\lambda_g = \lambda_m + k \lambda_g \lambda_m - \lambda_p (1 + k \lambda_g) \quad (4-3)$$

λ_g étant voisin de λ_m , lorsque $k \lambda_g \lambda_m$ est non négligeable,

$$k \lambda_g \lambda_m \neq k \lambda_m^2$$

La valeur maximum de λ_g mesurée étant voisine de $0,270 \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$ et k étant égal à $4,2 \times 10^{-2} \text{ W}^{-1} \text{ m C}$, $k\lambda_g$ est toujours négligeable devant 1.

s'écrit alors
$$\lambda_g = \lambda_m + k\lambda_m^2 - \lambda_p$$

ou
$$\lambda_g = \lambda_{ap} - \lambda_p \quad (4-4)$$

Les approximations adoptées plus haut introduisent une erreur inférieure à 0,06% sur λ_g .

La conductivité parallèle λ_p est déterminée à partir de la courbe de correction $\lambda_p = f(\lambda_g)$ ou $\lambda_p = f(\lambda_g + \lambda_p) = f(\lambda_{ap})$

II Evaluation de la precision dans la détermination du coefficient de conductibilité thermique

La précision avec laquelle sera donnée la valeur vraie λ_g du coefficient de conductibilité thermique tiendra compte des précisions avec lesquelles sont déterminées respectivement la valeur apparente λ_{ap} de la conductivité thermique et la conductivité parallèle λ_p .

Dans les développements suivants conduisant à l'expression de $|\Delta\lambda_g|$ nous négligerons les termes introduisant une erreur sur λ_g inférieure à 0,05%.

1) Calcul de l'imprécision sur λ_{ap}

$$\begin{aligned} \lambda_{ap} &= \lambda_m + k\lambda_m^2 \\ \Delta\lambda_{ap} &= \Delta\lambda_m + \Delta(k\lambda_m^2) \\ &= \Delta\lambda_m (1 + 2k\lambda_m) + \lambda_m^2 \Delta k \end{aligned}$$

$2k\lambda_m$ est toujours négligeable devant 1, donc,

$$\Delta\lambda_{ap} = \Delta\lambda_m + \lambda_m^2 \Delta k \quad (4-5)$$

a) évaluation de $\Delta\lambda_m$

$$\lambda_m = K \frac{Q - q_R}{\Delta T_m}$$

$$\frac{\Delta\lambda_m}{\lambda_m} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta(Q - q_R)}{Q - q_R} - \frac{\Delta(\Delta T_m)}{\Delta T_m}$$

q_R est petit devant Q

$$\left| \frac{\Delta \lambda_m}{\lambda_m} \right| = \left| \frac{\Delta K}{K} \right| + \left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| + \left| \frac{\Delta q_R}{Q} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T_m)}{\Delta T_m} \right| \quad (4-6)$$

Evaluons les différents termes apparaissant dans (4-6)

$$\alpha_- \quad \left| \frac{\Delta K}{K} \right| = \left| \frac{\Delta K_0}{K_0} \right| + \left| \frac{\Delta[\alpha_{Ag}(T_m - T_0)]}{1 + \alpha_{Ag}(T_m - T_0)} \right|$$

$\alpha_{Ag}(T_m - T_0)$ est négligeable devant 1

$$\left| \frac{\Delta K}{K} \right| = \left| \frac{\Delta K_0}{K_0} \right| + \left| (T_m - T_0) \Delta \alpha_{Ag} \right| + \left| \alpha_{Ag} \Delta(T_m - T_0) \right|$$

La reproductibilité de la mesure de la capacité C_0 de la cellule qui permet de calculer la constante K_0 est de 0,5 pF pour une valeur totale de 251,5 pF

$$\left| \frac{\Delta K_0}{K_0} \right| = \left| \frac{\Delta C_0}{C_0} \right| = 0,002$$

Les termes $\left| (T_m - T_0) \Delta \alpha_{Ag} \right|$ et $\left| \alpha_{Ag} \Delta(T_m - T_0) \right|$ sont négligeables devant $\left| \frac{\Delta K_0}{K_0} \right|$.

Donc

$$\left| \frac{\Delta K}{K} \right| = \left| \frac{\Delta K_0}{K_0} \right| = 0,002$$

β -L'erreur sur la mesure de la puissance totale Q émise dans le cylindre intérieur est négligeable.

$$\left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| \neq 0$$

$$\gamma - \Delta q_R = \Delta(4 \epsilon_{Ag} \sigma S \theta_m^3 \Delta T_m)$$

La précision dans la détermination du flux de chaleur transmis par rayonnement q_R est liée essentiellement à la connaissance du coefficient d'émissivité ϵ_{Ag} de l'argent.

Nous pensons que la valeur admise pour $\epsilon_{Ag} = 0,02$ peut être entachée d'une erreur de 50%.

$$\left| \frac{\Delta q_R}{Q} \right| = 6,2 \cdot 10^{-13} \frac{\theta_m^3}{\lambda_m}$$

8- ΔT_m est déterminé à partir de la force électromotrice fournie par les thermocouples en opposition.

Si Δe_o est la f.e.m mesurée à puissance émise nulle et Δe sa valeur en régime stationnaire

$$\Delta e_m = \Delta e - \Delta e_o$$

$$\frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} = \frac{\Delta(\Delta e - \Delta e_o)}{\Delta e - \Delta e_o} \quad \left| \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} \right| = \left| \frac{\Delta(\Delta e)}{\Delta e_m} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta e_o)}{\Delta e_m} \right|$$

Δe et Δe_o sont déterminés à $0,1 \mu V$ près (ce chiffre correspond aux fluctuations constatées)

Δe_m étant toujours supérieur ou de 1'ordre de $50 \mu V$

$$\left| \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} \right| \leq 0,004$$

La transformation des forces électromotrices en différence de température n'introduit pas d'erreur supplémentaire

Donc

$$\left| \frac{\Delta(\Delta T_m)}{\Delta T_m} \right| = \left| \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} \right| \leq 0,004$$

Finalement

$$\left| \frac{\Delta \lambda_m}{\lambda_m} \right| = \left| \frac{\Delta K_o}{K_o} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} \right| + \left| \frac{\Delta q_R}{Q} \right|$$

$$\left| \frac{\Delta \lambda_m}{\lambda_m} \right| = 0,006 + 6,2 \cdot 10^{-13} \frac{\theta_m^3}{\lambda_m} \quad (4-7)$$

b) Evaluation de $\lambda_m^2 \Delta k$

k ne peut être déterminé à mieux que 50% près.

$$k = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ C}$$

$$|\Delta k| = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ C} \quad (4-8)$$

λ_{ap} sera donc obtenu avec une précision $\Delta \lambda_{ap}$ donnée par l'expression

$$|\Delta \lambda_{ap}| = |\Delta \lambda_m| + \lambda_m^2 |\Delta k| \quad (4-5)$$

$$|\Delta \lambda_{ap}| = 0,006 \lambda_m + 6,2 \cdot 10^{-13} \theta_m^3 + 2,1 \cdot 10^{-2} \lambda_m^2 \quad (4-9)$$

2) Imprécision sur λ_p

λ_p est déterminé pour 5 valeurs de références par

$$\lambda_p = \lambda_{ap} - \lambda_R$$

Ces valeurs de référence sont les suivantes

Xe à 1 atmosphère et 30 C,	$\lambda_R = 5,65 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$
Kr à 1 atmosphère et 22 C,	$\lambda_R = 9,40 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$
Ar à 1 atmosphère et 30 C,	$\lambda_R = 17,95 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$
Ne à 1 atmosphère et 32 C,	$\lambda_R = 49,9 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$
He à 100 atmosphères et 30 C,	$\lambda_R = 158,5 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$

En chacun de ces cinq points λ_p est déterminé avec une erreur

$$|\Delta \lambda_p| = |\Delta \lambda_{ap}| + |\Delta \lambda_R| \quad (4-10)$$

Nous supposons l'imprécision sur λ_R nulle,

donc

$$|\Delta \lambda_p| = |\Delta \lambda_{ap}| \quad (4-10')$$

A la température ambiante le flux de chaleur q_R transmis par rayonnement est négligeable:

(4-5) devient

$$|\Delta \lambda_p| = |\Delta \lambda_{ap}| = \lambda_m \left\{ \left| \frac{\Delta K_0}{K_0} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} \right| \right\} + \lambda_m^2 |\Delta k| \quad (4-11)$$

$$|\Delta \lambda_p| = |\Delta \lambda_{ap}| = 0,006 \lambda_m + 2,1 \cdot 10^{-2} \lambda_m^2 \quad (4-11')$$

Ainsi au point du Xénon, $\lambda_m = 8,87 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$

$$|\Delta \lambda_{ap}| = 0,053 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} = |\Delta \lambda_p|$$

et

$$\left| \frac{\Delta \lambda_p}{\lambda_p} \right| = 0,047$$

Au point de l'hélium, $\lambda_m = 165,2 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$

$$|\Delta \lambda_{ap}| = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} = |\Delta \lambda_p|$$

et

$$\left| \frac{\Delta \lambda_p}{\lambda_p} \right| \# 0,2$$

3) Imprécision sur λ_g

Nous avons vu (chapitre III) que les cinq points $\lambda_p = F(\lambda_g)$ ou $\lambda_p = F(\lambda_{op})$ se placent régulièrement sur une courbe d'équation

$$\lambda_p = A + \lambda_g / (B\lambda_g + C) \quad (3-8)$$

Tracer la courbe de correction revient à admettre que chaque point de la courbe a été déterminé à partir de la mesure d'une valeur apparente λ'_{ap} de conductivité thermique à la température ambiante et de la valeur exacte de cette conductivité prise comme référence.

En tout point de cette courbe l'imprécision sur λ_p sera donnée par $|\Delta \lambda_p| = |\Delta \lambda'_{ap}| = \lambda'_m \left\{ \left| \frac{\Delta K_o}{K_o} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta e'_m)}{\Delta e'_m} \right| \right\} + \lambda_m'^2 |\Delta k|$

Comme $\lambda_g = \lambda_{ap} - \lambda_p$

l'imprécision sur λ_g s'écrit $|\Delta \lambda_g| = |\Delta \lambda_{ap} - \Delta \lambda_p|$

Compte tenu de (4-5) et (4-11)

$$\begin{aligned} |\Delta \lambda_g| &= \left| \lambda_m \left[\frac{\Delta K_o}{K_o} - \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} - \frac{\Delta q_R}{Q} \right] + \lambda_m^2 \Delta k \right. \\ &\quad \left. - \left\{ \lambda'_m \left[\frac{\Delta K_o}{K_o} - \frac{\Delta(\Delta e'_m)}{\Delta e'_m} \right] + \lambda_m'^2 \Delta k \right\} \right| \\ &= \left| (\lambda_m - \lambda'_m) \frac{\Delta K_o}{K_o} - \lambda_m \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} + \lambda'_m \frac{\Delta(\Delta e'_m)}{\Delta e'_m} \right. \\ &\quad \left. - \lambda_m \frac{\Delta q_R}{Q} + (\lambda_m^2 - \lambda_m'^2) \Delta k \right| \\ &= (\lambda_m - \lambda'_m) \left| \frac{\Delta K_o}{K_o} \right| + \lambda_m \left| \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} \right| + \lambda'_m \left| \frac{\Delta(\Delta e'_m)}{\Delta e'_m} \right| \\ &\quad + \lambda_m \left| \frac{\Delta q_R}{Q} \right| + (\lambda_m^2 - \lambda_m'^2) |\Delta k| \end{aligned}$$

Comme : $\lambda_m \neq \lambda'_m$

$$|\Delta \lambda_g| = \lambda_m \left\{ \left| \frac{\Delta(\Delta e'_m)}{\Delta e'_m} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} \right| + \left| \frac{\Delta q_R}{Q} \right| \right\} \quad (4-12)$$

$$\left| \frac{\Delta(\Delta e'_m)}{\Delta e'_m} \right| = \left| \frac{\Delta(\Delta e_m)}{\Delta e_m} \right| = 0,004$$

$$\left| \frac{\Delta q_R}{Q} \right| = 6,2 \cdot 10^{-13} \frac{\Theta_m^3}{\lambda_m}$$

$$|\Delta \lambda_g| = 0,008 \lambda_m + 6,2 \cdot 10^{-13} \Theta_m^3 \quad (4-13)$$

Donnons deux exemples :

1) Hélium à $T_m = 335 \text{ C}$ et $P = 900 \text{ bar}$

$$\begin{aligned} \lambda_m &= 276,1 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}, & \lambda_{ap} &= 279,3 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} \\ \lambda_p &= 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}, & \lambda_g &= 270,1 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} \\ |\Delta \lambda_g| &= 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} \\ \left| \frac{\Delta \lambda_g}{\lambda_g} \right| &= 0,8\% \end{aligned}$$

2) Xénon à $T_m = 335 \text{ C}$ et $P = 10 \text{ bar}$.

$$\begin{aligned} \lambda_m &= 13,71 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} & \lambda_{ap} &= 13,72 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} \\ \lambda_p &= 3,51 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} & \lambda_g &= 10,21 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} \\ |\Delta \lambda_g| &= 0,11 + 0,14 = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1} \\ \left| \frac{\Delta \lambda_g}{\lambda_g} \right| &= 2,5\% \end{aligned}$$

III - Erreur dans la détermination de la température.

Le thermocouple utilisé (Platine/Platine Rodié 10 %) a été comparé à un thermocouple étalonné au N.B.S.. Nous n'avons pas noté de différences supérieures à 2 μV . entre les forces électromotrices engendrées par ces deux couples. L'utilisation de la table de correspondance $T = f(e)$ du couple N.B.S. introduit une erreur de $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Des variations de température de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ du bain de référence peuvent être raisonnablement envisagées. La précision de la lecture de la f.e.m. correspondant à la température T est de 0,1 μV .

Ainsi la température est connue à $\pm 0,3^\circ\text{C}$.

IV - Erreur dans la détermination de la pression.

Nous utilisons deux manomètres gradués respectivement de 0 à 150 bar et de 0 à 1500 bar .

Ces manomètres ont été étalonnés à l'aide d'une balance de pression par le constructeur qui a fourni une table d'étalonnage.

Précision de la lecture :

manomètre 0 - 150 bar : $\pm 0,05$ bar

manomètre 0 - 1500 bar : $\pm 0,5$ bar

hystérésis maximum :

manomètre 0 - 150 bar : 0,2 bar

manomètre 0 - 1500 bar : 1,5 bar.

La pression est déterminée à $\pm 0,25$ bar jusqu'à 150 bar et à ± 2 bar de 150 à 1000 bar.

CHAPITRE V

RESULTATS DES MESURES

La détermination d'une courbe de correction correspondant aux pertes parallèles de chaleur λ_p par les solides à partir des valeurs de référence λ_R , conduit à donner des valeurs relatives du coefficient de conductibilité thermique. Il est évident qu'un choix différent des valeurs de références λ_R modifie la courbe de correction $\lambda_p = f(\lambda_g)$ adoptée et donc les valeurs λ_g données.

Présentation des résultats

1) Résultats à la pression atmosphérique en fonction de la température

Nous donnerons successivement le tableau des valeurs obtenues et une figure représentant les écarts $\frac{\lambda_L - \lambda_g}{\lambda_g} \times 100$ entre les résultats λ_L publiés antérieurement et ceux λ_g de nos mesures.

Si l'effet d'accommodation aux parois est non négligeable (voir chapitre III), les valeurs présentées sont les valeurs extrapolées à $P = 1$ atmosphère des mesures à plus haute pression.

2) Résultats des mesures effectuées sous pression

Les résultats seront présentés sous forme d'un tableau de valeurs lissées pour des valeurs rondes de la pression P et de la température T . Les valeurs expérimentales sont données en annexe.

Pour chaque gaz une figure représentera les isothermes de la conductivité λ en fonction de la densité ρ du gaz.

Les mesures ont été effectuées à température constante du thermostat et de l'enceinte haute pression en faisant varier la pression. Les échanges thermiques entre l'enceinte haute pression et

la cellule sont modifiés lorsque varie la pression (donc la conductivité thermique) de l'azote utilisé comme gaz compresseur et baignant l'extérieur de la cellule. La température de la cellule varie donc légèrement. Nous avons ramené les mesures à la température ronde T_r en utilisant la relation :

$$\lambda(\rho, T_r) = \lambda(\rho, T_e) + a(T_r - T_e) \quad (5-1)$$

ou
$$a \approx \frac{\lambda(0, T_r) - \lambda(0, T_e)}{T_r - T_e} \quad \text{avec } T_r \neq T_e \quad (5-2)$$

et T_e = température de l'expérience

Cette relation suppose que les courbes $\lambda = f(\rho)_T$ se déduisent par translation parallèle à l'axe des conductivités, ce qui est vérifié en première approximation lorsque l'on est loin de la température critique (pour $\Theta \geq 1,3 \Theta_c$).

Lorsque la littérature ne pouvait nous fournir des valeurs de la densité ρ du gaz en expérience, nous avons extrapolé les données existantes en utilisant les valeurs du 2ème coefficient du viriel [14] et en considérant que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = f(\rho, T)$ est en première approximation (dans le domaine de température de notre étude) indépendant de la température T , donc fonction uniquement de la densité ρ .

I - Gaz rares purs

Nous avons repris les mesures sur l'Argon et l'Hélium déjà effectuées au laboratoire par B. Le Neindre [15] pour donner un ensemble de résultats cohérents.

1) Argon

Nous avons mesuré la conductivité thermique de l'Argon le long de cinq isothermes .

a) Variation de λ à la pression atmosphérique en fonction de la température T

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-après.

T °C	28,4	119,7	183	267,5	333,6
$\lambda \times 10^3$ $Wm^{-1}C^{-1}$	17,90	22,05	24,6	27,7	30,55

Les principales mesures effectuées pour déterminer la conductivité thermique de l'Argon à des pressions égales ou inférieures à la pression atmosphérique sont données ci-dessous

Auteurs	Année	Méthode	Domaine d'étude	Référence
Brain	1966	C.C	146 - 280 C	16
Cheung	1958	C.C	106 - 321 C	17
Gambhir et Saxena	1966	F.C	35 - 90 C	18
Kannulur et Carman	1952	F.C	183 - 306 C	19
Keyes	1954	C.C	90 - 350 C	20
Keyes et Vines	1965	C.C	139,8-347,3 C	21
Le Neindre	1968	C.C	25 - 668 C	15
Michels et al	1963	P.P	0 - 75 C	3
Rothman et Bromley	1955	C.C	54 - 689 C	22
Vines	1960	C.C	260 - 900 C	23
Zaitzeva	1958	F.C	43 - 515 C	24

C.C: cylindres coaxiaux

F.C: fil chaud

P.P: plaques parallèles

La figure 15 donne les écarts entre nos mesures λ et celles λ_L des auteurs précédemment cités.

A la température ambiante, la majorité des valeurs expérimentales se situent à $\pm 1\%$ de la valeur de référence que nous avons

choisie et déterminée à partir de $2,5 \eta \frac{C_v}{m}$ (à cette température, la viscosité η est donnée avec une incertitude inférieure à 0,5%). A 330 C les écarts ne dépassent pas 2%.

Dans tout le domaine de température la courbe $\lambda = f(T)$ trouvée à partir de la relation $\lambda = 2,5 \eta \frac{C_v}{m}$ et les valeurs de η données par le N.B.S. [25] ne s'écarte pas de plus de 0,5% de celle que cette étude nous a permis de déterminer.

b) Variation de λ en fonction de la pression

Le tableau I résume les résultats obtenus.

La figure 16 est une représentation de λ en fonction de la densité ρ .

Les densités ρ ont été obtenues à partir de tables [26]

Parmi les travaux antérieurs signalons que Michels et al. [3] ont effectué des mesures sur l'Argon sous pression à 0,25, 50 et 75 C et jusqu'à une densité de 680 Amagats (ce qui correspond à une pression d'environ 2000 bar) en utilisant la méthode des plaques parallèles.

Il y a accord à mieux que 1% entre les résultats des mesures de Michels et al à 25 C et les nôtres à 30 C ramenées à 25 C par la relation (5-1).

A 900 bar la valeur donnée par B. Le Neindre [15] est supérieure à la nôtre de 2%. Cet écart peut s'expliquer par la différence entre les formes de correction adoptées par B. Le Neindre et nous mêmes pour tenir compte des pertes parallèles λ_p par les solides. Mais cette différence reste compatible avec les précisions annoncées.

Nous avons également comparé nos résultats à ceux de Tsederberg et al [27] qui ont conduit leur étude en utilisant la méthode du fil chaud dans un domaine de température compris entre -70 et 400 C et à des pressions comprises entre 1 et 500 Kg/cm².

2) Hélium

Le coefficient d'accommodation aux parois de l'hélium, gaz léger est faible et le "saut de température" défini au chapitre III

TABLEAU I

P \ T	30	119	183	267	333,5
1	18,0	22,1	24,5	27,7	30,5
25	18,8	22,8	25,2	28,1	31,1
50	20,0	23,6	26,0	28,7	31,6
100	22,3	25,2	27,3	29,9	32,6
200	27,7	28,8	30,2	32,3	34,6
300	33,6	32,8	33,3	34,8	36,8
400	39,8	36,7	36,5	37,4	39,0
500	45,3	40,9	39,7	39,8	41,2
600	50,7	44,7	42,9	41,6	43,5
700	55,7	48,5	46,0	45,2	45,7
800	60,5	52,2	49,2	47,7	48,0
900	65,1	55,7	52,1	50,1	50,2
950		57,5	53,7	51,2	51,3

Valeurs lissées de la conductivité thermique de l'Argon
 T = C P = bar $\lambda = 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ C}^{-1}$

est important dès la température ambiante à faible pression. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi comme référence la valeur la plus probable de la conductivité thermique d'Hélium à 30 C et 100 bar (cette valeur est donnée avec une incertitude de 1%), plutôt que sa valeur à la pression atmosphérique qui peut être entachée d'une erreur plus importante par suite de l'effet d'accommodation.

a) Résultats à la pression atmosphérique

Nous présentons dans le tableau ci-dessous les valeurs de la conductivité thermique de l'hélium extrapolées à la pression atmosphérique ($\lambda_{ext.}$) ainsi que les valeurs effectivement mesurées (λ_{exp})

T °C	32	122	186,2	270,6	337,6
$\lambda_{ext} \times 10^3$ $Wm^{-1}C^{-1}$	155,0	185,5	206,0	232,2	253,2
$\lambda_{exp} \times 10^3$ $Wm^{-1}C^{-1}$	152,6	182,2	201,7	225,3	245,4

Parmi les nombreuses mesures effectuées au voisinage de la pression atmosphérique, les plus récentes sont présentées dans le tableau suivant.

Auteurs	Année	Méthode	Domaine d'étude	Référence
Cheung	1958	C.C	100-315 C	17
Gambhir et Saxena	1966	F.C	35- 90 C	18
Ho et Leidenfrost	1964	C.C	17,5-125 C	28
Johannin et al	1962	C.C	30-356 C	6
Kannuluik et Carman	1952	F.C	-183-306 C	19
Le Neindre et al	1968	C.C	30-505 C	15
Vargaftik et Zimina	1965	F.C	37-965 C	13
Zaitzeva	1958	F.C	73,8-530,7 C	24

C.C cylindres coaxiaux F.C fil chaud.

La figure 17 représente les écarts entre nos valeurs extrapolées et celles obtenues par les auteurs précédemment cités. Sur cette figure apparaissent également les écarts avec les valeurs obtenues par extrapolation à $P = 1$ atm des résultats donnés à plus haute pression par Ho et Leidenfrost et Johannin et al.

Les écarts les plus importants apparaissent avec les résultats de Gambhir et Saxena et ceux de Kannuliik et Carman. Nous pensons que ces auteurs ont sous estimé l'effet d'accommodation à la paroi.

b) Résultats des mesures sous pression

Les résultats sont résumés dans le tableau II et portés sur les figures 18 et 19 qui représentent respectivement les isothermes de la conductivité thermique de l'hélium en fonction de la pression P et de la densité ρ .

Les densités ont été déterminées à partir des données de Wiebe et Heins [29] jusqu'à 200 C et 1000 Atmosphères et des tables proposées par Mc Carty (rapport N.B.S.) [30].

Des mesures sous pression ont été effectuées par Tsederberg et al [31-32] entre la température ambiante et 390 C environ et jusqu'à 500 Kg/cm^2 et par Ho et Leidenfrost entre 0 et 75 C jusqu'à une pression maximum de 300 atmosphères. L'écart moyen (les données de Tsederberg et al présentent une dispersion importante) avec les résultats tabulés présentés par ces auteurs, est inférieur à 1,5 % et l'effet de pression est identique à celui que nous avons observé.

Utilisant une cellule de conception identique à la nôtre, Johannin et al [6] d'une part, Le Neindre et al [15] d'autre part ont mesuré le coefficient de conductibilité thermique de l'hélium; les premiers entre 30 et 350 C et jusqu'à environ 200 bar ; les seconds entre 30 et 500 C et jusqu'à 1200 bar . Il est intéressant

TABLEAU II

$\begin{array}{c} T \\ P \end{array}$	30	120	186	270	337
1	154,3	184,9	206,0	232,0	253,6
25	155,4	185,8	206,7	232,7	254,1
50	156,4	186,6	207,4	233,3	254,6
100	158,5	188,2	208,7	234,4	255,4
200	162,8	191,4	211,5	236,7	257,3
300	167,0	194,6	214,2	239,0	259,2
400	171,4	197,9	217,0	241,3	261,1
500	175,7	201,1	219,8	243,6	263
600	180,0	204,4	222,6	246,0	264,9
700	184,3	207,6	225,4	248,3	266,8
800	188,6	210,9	228,2	250,6	268,7
900	192,9	214,2	231,0	253,0	270,6
950	195,1	215,9	232,4	254,1	271,5

Valeurs lissées de la conductivité thermique de l'Hélium
 $T = C$ $P = \text{bar}$ $\lambda = 10^{-3} \text{W m}^{-1} \text{C}^{-1}$

de comparer leurs résultats aux nôtres. L'accord est excellent entre nos mesures et celles de Johannin aussi bien en ce qui concerne l'effet de température que l'effet de pression. Par contre nous avons constaté en examinant les valeurs mesurées par Le Neindre une décroissance plus rapide de la conductivité thermique à partir d'une pression supérieure à celle pour laquelle nous observons ce phénomène (attribué du moins en partie à l'accommodation aux parois). L'espace de mesure entre les cylindres de la cellule utilisée par Le Neindre étant légèrement inférieur à celui existant dans notre cellule (0,24 mm au lieu de 0,26 mm) l'effet d'accommodation est plus grand dans la cellule de Le Neindre, mais la décroissance constatée est plus importante que ne le laisse prévoir la formule (3-13). Nous pensons que celle-ci est due en partie à une pollution de l'hélium par dégazage de l'enceinte haute pression, pollution qui se transmet au gaz confiné dans l'intervalle de mesure. Cette pollution est certainement moins importante dans notre dispositif qui utilise une cellule étanche. Notons cependant que dans tous les cas l'écart entre nos mesures reste inférieur à 3%.

3) Néon

a) Résultats à la pression atmosphérique

Comme pour l'hélium, l'effet d'accommodation se manifeste dès la température ambiante. A 32 C la valeur extrapolée ($\lambda_{ext} = 49,9 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$) diffère de 0,8% de la valeur mesurée ($\lambda_{exp} = 49,5 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$).

Les résultats de nos mesures et les valeurs extrapolées sont données dans le tableau ci-dessous.

T °C	33	74,9	134,5	209,9	285,9	333,2
$\lambda_{ext} \times 10^3$ $\text{W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$	50,0	54,4	60,4	67,0	73,7	78,1
$\lambda_{exp} \times 10^3$ $\text{W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$	49,6	53,9	59,7	66,2	73,0	77,1

TABLEAU III

P \ T	32	74	134	210	286	333
1	49,9	54,3	60,3	67,0	73,7	78,1
25	50,5	54,7	60,8	67,4	74,1	78,5
50	51,1	55,2	61,3	67,8	74,5	78,8
100	52,5	56,3	62,3	68,6	75,2	79,5
200	55,2	58,6	64,4	70,5	76,7	81,0
300	58,0	61,2	66,5	72,3	78,4	82,5
400	60,9	63,9	68,7	74,2	80,0	84,0
500	63,9	66,5	71,0	76,2	81,6	85,4
600	66,8	69,1	73,2	78,0	83,4	86,8
700	69,8	71,7	75,5	80,0	85,0	88,3
800	72,9	74,3	77,7	81,9	86,6	89,7
900	76,0	76,9	79,8	83,8	88,2	91,2
950	77,6	78,3	81,0	84,8	89,0	92,0

Valeurs lissées de la conductivité thermique du Néon.

T = C P = bar $\lambda = 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$

Mesures antérieures :

Auteurs	Année	Méthode	Domaine d'étude	Référence
Kannuluik et Carman	1952	F.C	-183-306 C	19
Keyes	1954	C.C	-182,1-0 C	20
Sengers	1964	P.P	25-75 C	35
Zaitzeva	1958	F.C	139,6-526,9 C	24

C.C.cylindres coaxiaux F.C.fil chaud P.P.plaques parallèles

b) Mesures sous pression

Le tableau III résume les résultats obtenus.

La figure 21 représente les isothermes de la conductivité thermique du Néon en fonction de la densité ρ .

Les densités ρ ont été déterminées à partir des mesures de la compressibilité effectuées par Michels et ses collaborateurs au Van der Waals Institut [33,34] entre 0 et 150 C et à des densités atteignant 1100 Amagats. Au delà de 150 C nous avons obtenu les densités ρ par extrapolation. Sengers et al [35] ont effectué des mesures de la conductivité thermique du Néon à 25, 50 et 75 C et jusqu'à environ 2600 atmosphères. Si nous ramenons à 75 C les résultats de nos mesures à 74 C en appliquant la formule (5-1) nous constatons un accord meilleur que 1% entre les données de Sengers et les nôtres jusqu'à la densité maximum atteinte par nous c'est à dire jusqu'à $\rho = 460 \text{ Kg.m}^{-3}$.

4) Krypton

a) Résultats à la pression atmosphérique

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

T °C	21,9	72,9	132,5	209,0	287	335,3
$\lambda \times 10^3$ $\text{W m}^{-1} \text{C}^{-1}$	9,40	10,59	12,12	13,85	15,7	16,8

Peu de mesures ont été effectuées dans le domaine de température de notre étude. Nous avons relevé dans la littérature les résultats obtenus par les auteurs suivants

Auteurs	Année	Méthode	Domaine d'étude	Référence
Gambhir et Saxena	1966	F.C	35-90 C	18
Kannuluik et Carman	1952	F.C	-78,5-305,9 C	19
Keyes	1955	C.C	-142-0 C	36
Zaitzeva	1958	F.C	40,8-524,9 C	24

La figure 22 représente les écarts entre les valeurs présentées dans la littérature et les résultats de nos mesures. L'accord est bon sauf avec les valeurs de Zaitzeva (l'écart atteint 8% à 306 C)

La courbe $\lambda = f(T)$ tracée à partir des valeurs de η données par Hanley [37] et de la relation $\lambda = 2,5 \eta \frac{C_v}{m}$ s'écarte au maximum de 2,5% de celle que nous avons tracée à partir de nos mesures.

b) Mesures sous pression

Les résultats sont présentés dans le tableau IV (valeurs lissées) et dans la figure 23 dans une représentation $\lambda = f(\rho)$

Les densités ont été déterminées à partir des données expérimentales de Trappeniers et al [38] jusqu'à 150 C. Au delà de 150 C elles ont été évaluées comme il a été indiqué dans l'introduction de ce chapitre.

Les seuls résultats de mesures sous pression sont donnés par Keyes [36] à 0 C et -101,8 C et seulement jusqu'à 10 Atmosphères.

Remarquons la déformation des isothermes $\lambda = f(\rho)_T$ à $T = 21$ C et $T = 74$ C dans le voisinage de la densité critique .

C'est un phénomène général qui se manifeste pour tous les gaz jusqu'à une température approximativement égale à $\theta = 1,3 \theta_c$.

TABLEAU IV

$\begin{matrix} T \\ P \end{matrix}$	21	73	132,6	209	287	335
1	9,4	10,6	12,1	13,8	15,7	16,8
25	10,4	11,4	12,7	14,4	16,2	17,2
50	11,5	12,2	13,3	15,0	16,7	17,6
100	14,7	14,4	14,9	16,2	17,7	18,6
200	24,2	19,9	18,6	18,8	19,8	20,5
300	31,7	25,6	22,7	21,7	22,0	22,5
400	37,7	30,6	26,7	24,7	24,5	24,6
500	43,0	35,1	30,5	27,6	26,7	26,7
600	47,4	39,3	34,0	30,4	29,0	28,7
700	51,4	43,1	37,3	33,1	31,3	30,8
800	55,3	46,6	40,5	35,7	33,5	32,8
900	58,8	50,0	43,3	38,3	35,7	34,8
950	60,7	51,7	44,8	39,5	36,8	35,8

Valeurs lissées de la conductivité thermique du Krypton.

$T = C$ $P = \text{bar}$ $\lambda = 10^{-3} \text{W m}^{-1} \text{C}^{-1}$

L'étude de la conductivité thermique près du point critique n'étant pas notre but, dans la suite de cette étude nous ne confronterons pas les isothermes présentant cette anomalie avec les isothermes obtenues à partir des développements théoriques applicables aux gaz modérément denses et denses.

5) Xénon .

a) Résultats à la pression atmosphérique

Les résultats de nos mesures sont présentés dans le tableau ci-dessous :

T °C	29,2	72,6	132,9	209,2	287,0	332,9
$\lambda \times 10^3$ $\text{Wm}^{-1} \text{C}^{-1}$	5,66	6,28	7,17	8,29	9,35	10,1

Comme pour le Krypton le nombre des mesures de la conductivité thermique de ce gaz effectuées par d'autres auteurs est très limité.

Auteur	Année	Méthode	Domaine d'étude	Référence
Kannuliik et Carman	1952	F.C	-78,5-305,9 C	19
Keyes	1955	C.C	-118,4-0 C	36
Zaitzeva	1958	F.C	33,2-520,9 C	24

Les écarts entre nos valeurs et celles obtenues par ces auteurs sont présentées dans la figure 24 .

L'accord est satisfaisant avec les valeurs obtenues par Kannuliik et Carman. Par contre l'écart atteint 12% avec Zaitzeva à 287 C.

Nous avons également porté les écarts avec la courbe $\lambda = f(T)$ tracée à partir des données de la viscosité proposées par Hanley [37]

TABLEAU V

$\begin{matrix} T \\ P \end{matrix}$	30	72,8	133	209	287	333
1	5,66	6,28	7,17	8,29	9,35	10,1
25	6,7	7,10	7,8	8,8	9,8	10,6
50	9,0	8,3	8,6	9,3	10,3	11,1
100	27,8	14,1	10,9	10,8	11,5	12,1
200	34,5	25,8	18,1	14,8	14,2	14,4
300	40,0	31,9	24,0	19,1	17,3	16,9
400	44,5	36,6	28,7	22,9	20,4	19,6
500	48,3	40,6	32,6	26,5	23,2	22,2
600	51,8	44,2	36,0	29,6	25,8	24,7
700	54,9	47,3	39,2	32,6	28,3	27,0
800	57,9	50,3	42,1	35,1	30,8	29,3
900	60,7	53,2	44,9	37,6	33,2	31,3
950	62,2	54,5	46,2	38,8	34,3	32,4

Valeurs lissées de la conductivité thermique du Xénon.

T = C

P = bar

$\lambda = 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$

b) Mesures sous pression

A notre connaissance les seules mesures sous pression ont été effectuées par Keyes [36] à 0 C et sont limitées à 10,7 atmosphères. Comme pour le Néon et le Krypton nous ne disposons pour la détermination des densités que des résultats de mesures de la compressibilité effectuées au Van der Waals Laboratorium par Michels et ses collaborateurs [39] jusqu'à 150 C. Au delà de 150 C, les densités ont été obtenues par extrapolation.

Nous retrouvons le phénomène de déformation des isothermes dans le voisinage de la densité critique déjà observé pour le Krypton. Les isothermes $T = 30$, $T = 73$, $T = 133$ C sont d'autant plus déformés que nous sommes près de la température critique. (Fig 25)

II - Mélanges Hélium-Argon.

A ce jour, les résultats de mesures de la conductivité thermique des mélanges gazeux dilués ($P \leq 1$ atmosphère) sont relativement nombreux. Ils concernent des mélanges d'intérêt théorique (par exemple mélanges de gaz monoatomiques [17, 40, 18]), ou d'intérêt industriel (mélanges azote-hydrogène [41] azote- CO_2 [42], ou Hélium-air [43]). Par contre, les études entreprises sur les mélanges gazeux comprimés sont rares.

Nous présentons les résultats obtenus sur les mélanges hélium-argon. Ils seront complétés par des mesures sur d'autres mélanges binaires et ternaires.

Le rapport des masses atomiques de l'hélium et de l'argon

$\frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{Ar}}} \neq 0.1$ est faible et le rapport de leur coefficient de conductibilité thermique dans les mêmes conditions de température et de pression est grand : les mélanges hélium-argon doivent donc permettre de montrer clairement les variations de la conductivité thermique en fonction de la composition du mélange et tester de manière assez sévère les théories existantes.

Les mesures ont été effectuées à cinq températures comprises entre 30 et 330°C et jusqu'à la pression maximum de 200 bar pour quatre compositions du mélange.

La limitation en pression à 200 bar a été essentiellement motivée par l'inexistence de données expérimentales sur les densités des mélanges hélium-argon pour des températures supérieures à 50°C. Au-delà de cette température, les densités doivent être calculées. Ce calcul ne peut être conduit avec une précision acceptable que dans le domaine des densités où le développement du viriel de la compressibilité peut être limité aux deux premiers termes.

Résultats

Nous présentons dans les tableaux VI, VII, VIII, IX, les valeurs lissées de la conductivité thermique des quatre mélanges étudiés. Les compositions molaires de ces mélanges, qui sont respectivement 20,8 % He-79,2 % Ar, 43,9 % He 56,1 % Ar, 58,5 % He-41,5 % Ar, 79,6 % He-20,4 % Ar, sont connues à $\pm 0,5\%$ près.

Comme pour les gaz purs, les valeurs à la pression atmosphérique ont été obtenues par extrapolation des valeurs à plus haute pression pour tenir compte du "saut de température" à la paroi.

La figure 27 donne les écarts à 30°C en fonction de la composition du mélange entre les résultats de nos mesures et ceux présentés par différents auteurs.

Auteurs	Année	Domaine d'étude	Référence
BURGE	1968	25°C	44
GHAMBHIR et SAXENA	1966	35-90°C	18
MASON et VON UBISH	1960	29-520°C	40, 45
VAN DAEL et CAUWENBERGH	1968	23,8 °C	46

TABLEAU VI

$\begin{matrix} T \\ P \end{matrix}$	30	120	185	265	330
1	29,8	35,9	39,8	44,8	49,0
50	30,9	36,7	40,6	45,4	49,4
100	32,4	37,7	41,5	46,1	50,0
150	34,1	38,8	42,4	46,7	50,5
200	36,0	40,1	43,4	47,5	51,0

20,8 % He-79,2 % Ar

TABLEAU VII

$\begin{matrix} T \\ P \end{matrix}$	30	120	185	265	330
1	48,3	58,1	64,8	72,5	78,8
50	49,1	58,6	65,2	72,8	79,0
100	50,0	59,1	65,6	73,2	79,3
150	51,1	59,7	66,0	73,5	79,5
200	52,3	60,4	66,4	73,8	79,8

43,9 % He-56,1 % Ar

Valeurs lissées de la conductivité thermique des mélanges
Hélium-Argon.

$T = ^\circ C$ $P = \text{bar}$ $\lambda = 10^{-3} W m^{-1} ^\circ C^{-1}$

TABLEAU VIII

$\begin{matrix} T \\ P \end{matrix}$	30	120	185	265	330
1	64,3	76,9	85,5	95,8	104,2
50	65,0	77,4	85,9	96,0	104,4
100	65,6	77,9	86,3	96,3	104,6
150	66,3	78,4	86,8	96,5	104,8
200	67,4	78,9	87,2	96,8	105,0

58,5 % He-41,5 % Ar

TABLEAU IX

$\begin{matrix} T \\ P \end{matrix}$	30	120	185	265	330
1	98,3	117,4	130,8	145,8	159,0
50	99,2	118,0	131,5	146,2	159,3
100	100,1	118,7	131,8	146,7	159,6
150	101,0	119,4	132,3	147,2	159,9
200	102,0	120,0	132,9	147,7	160,2

79,6 % He-20,4 % Ar

Valeurs lissées de la conductivité thermique des mélanges
Hélium-Argon

T = C

P = bar

$\lambda = 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$

La figure 28 représente les variations de la conductivité thermique des mélanges en fonction de leur composition aux cinq températures 30, 120, 185, 265 et 330°C.

CHAPITRE VI

PRINCIPE DES ETATS CORRESPONDANTS APPLIQUE AUX PROPRIETES DE TRANSPORT DES GAZ MONOATOMIQUES

I - Réduction des coefficients de transport

1) Introduction

La réduction des coefficients de transport est effectuée en utilisant soit les paramètres moléculaires qui caractérisent les molécules constituant le milieu et les forces s'exerçant entre les molécules, soit les grandeurs macroscopiques qui dépendent en fait des paramètres moléculaires.

2) Réduction utilisant les paramètres moléculaires

Pour un gaz constitué de molécules sphériques non polaires et pour un potentiel moléculaire caractérisé par deux paramètres (une longueur σ et une énergie ϵ), les coefficients de transport de ce gaz sont alors fonction des six quantités n , T , m , k , σ et ϵ .

$n = \frac{1}{v}$: densité du gaz = $\frac{N}{V}$, N nombre de molécules occupant le volume V

T : température du gaz

m : masse moléculaire du gaz = $\frac{M}{N_a}$, N_a nombre d'Avogadro, M masse molaire

k : constante de Boltzmann

σ et ϵ : paramètres caractérisant le potentiel intermoléculaire.

Une analyse dimensionnelle [47] conduit à exprimer le coefficient de conductibilité thermique suivant la formule :

$$\lambda = A \cdot \frac{\epsilon^{1/2} k}{m^{1/2} \sigma^2} \cdot n^{\alpha} \cdot T^{\beta} \quad (6-1)$$

où : $n^* = \frac{1}{v^*} = \frac{\sigma^{-3}}{v}$ est la densité réduite du gaz.

A est un nombre qui dépend du système d'unités choisi.
La conductivité thermique réduite :

$$\lambda^* = \lambda \frac{\sigma^2 m^{1/2}}{\varepsilon^{1/2} k} = \lambda^*(n^*, T^*) \quad (6-2)$$

est alors fonction uniquement de n^* et de T^* .

De la même façon, les autres coefficients de transport, coefficient de diffusion D et de viscosité η seront réduits selon les expressions :

$$D^* = D \frac{m^{1/2}}{\varepsilon^{1/2} \sigma} = D^*(n^*, T^*) \quad (6-3)$$

et

$$\eta^* = \eta \frac{\sigma^2}{m^{1/2} \varepsilon^{1/2}} = \eta^*(n^*, T^*) \quad (6-4)$$

La forme explicite des coefficients de transport réduits dépend seulement de la forme adoptée pour la fonction énergie potentielle intermoléculaire.

Selon le principe des états correspondants, D^* , η^* et λ^* sont des fonctions universelles pour des substances constituées de molécules simples sphériques et non polaires.

3) Réduction utilisant les constantes critiques ρ_c et T_c

L'application du principe des états correspondant aux équations d'état d'un fluide simple entraîne en particulier la proportionnalité entre la température critique T_c et ε d'une part, et le volume spécifique critique v_c et σ^3 d'autre part.

La conductivité thermique λ est alors réduite selon l'expression :

$$\lambda_R = \lambda \cdot M^{1/2} \cdot T_c^{-1/2} \cdot \rho_c^{-2/3} = \lambda_R(\rho_R, T_R) \quad (6-5)$$

où M est masse moléculaire du gaz considéré ;

$$\rho_R = \frac{\rho}{\rho_c} \quad \text{et} \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$

De la même manière,

$$D_R = D \cdot M^{1/2} \cdot T_C^{-1/2} \cdot \rho_C^{1/3} = D_R(\rho_R, T_R) \quad (6-6)$$

$$\eta_R = \eta \cdot M^{-1/2} \cdot T_C^{-1/2} \cdot \rho_C^{-2/3} = \eta_R(\rho_R, T_R) \quad (6-7)$$

D_R , η_R et λ_R sont aussi des fonctions universelles plus générales que les fonctions D^* , η^* et λ^* , valables seulement, rappelons-le, pour les gaz constitués de molécules sphériques non polaires.

Cette généralité ne s'étend cependant ni aux gaz quantiques ni aux gaz polaires.

II - Application du principe des états correspondants à la conductivité thermique

Les gaz rares étant constitués de molécules simples sphériques, les coefficients de transport de ces gaz peuvent être réduits en utilisant les formules (6-2), (6-3) et (6-4).

Nous avons choisi comme forme de potentiel intermoléculaire le potentiel 6-12 de Lennard-Jones. Les paramètres σ et ϵ pour chacun des gaz sont donnés dans le tableau ci-dessous. Ils ont été obtenus à partir du deuxième coefficient du développement du viriel pour la compressibilité:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
σ A°	2,556	2,756	3,409	3,681	4,070
ϵ/k °K	10,22	33,74	119,5	166,67	225,3
Re l.	48	49	50	50	50

Remarque

Aux températures supérieures à la température ambiante, l'hélium peut être considéré comme un gaz classique (effets quantiques négligeables). Cependant, les paramètres σ et ε ont été calculés en tenant compte des effets quantiques à basse température. Ils permettent une description correcte du deuxième coefficient du viriel pour la compressibilité entre 1 et 400°K et de la viscosité entre 1 et 500°K.

1) Gaz dilués (densité $n^* \sim 0$)

La figure 29 représente λ_0^* en fonction de la température réduite T^* . Les valeurs $\lambda_0^*(0, T^*)$ expérimentales seront comparées dans le chapitre VIII aux valeurs prédites par la théorie.

2) Gaz denses

La figure 30 représentant $\frac{\lambda^*(n^*, T^*)}{\lambda_0^*(0, T^*)}$ en fonction de la température réduite T^* , à densité constante n^* , a été établie en utilisant toutes nos données expérimentales à l'exception de celles déterminées à des températures inférieures à $1,3 \theta_c$ pour chacun des gaz (c'est-à-dire présentant une anomalie dans le domaine des densités critiques).

Les mesures de Sengers [35] sur le néon ont également été prises en compte.

A densité n^* constante, les points se placent sur une courbe régulière.

Utilisant l'ensemble des résultats obtenus sur la viscosité des gaz rares, Trappeniers [51] a montré que les valeurs :

$$\frac{\eta^*(n^*, T^*)_{\text{expér.}}}{\eta^*(0, T^*)_{\text{théor.}}} \sim \frac{\eta^*(n^*, T^*)_{\text{expér.}}}{\eta(0, T^*)_{\text{expér.}}}$$

permettent de tracer un réseau d'isochores pour la viscosité (figure 31). Trappeniers propose une expression empirique donnant η^* en fonction de n^* et T^* . Une expression analogue peut être proposée pour le coefficient de conductibilité thermique.

La forme fonctionnelle du coefficient de transport des gaz sous pression n'a été théoriquement et complètement établie que pour les gaz modérément denses. Dans ce cas, le coefficient de conductibilité thermique λ , par exemple, peut être développé en fonction de la densité n suivant l'expression:

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \cdot n \quad (6-8)$$

dont la forme réduite est :

$$\lambda^* = \lambda_0^* + \lambda_1^* \cdot n^* \quad (6-8')$$

λ_0 est la valeur du coefficient de conductibilité thermique du gaz dilué :

$$\lambda_1^* = \lambda_1 \cdot \frac{m^{1/2}}{\sigma \cdot \epsilon^{1/2} \cdot k} \quad (6-9)$$

est fonction uniquement de la température T^* .

Nous examinerons plus loin les différentes théories donnant l'expression de λ_1^* . Nous verrons que ces théories prennent en compte les chocs à trois molécules.

CHAPITRE VII

PREDICTION THEORIQUE DES COEFFICIENTS DE TRANSPORT

I. - Méthode des fonctions de distribution.

1) Introduction

L'état dynamique exact d'un système de N particules est déterminé par la connaissance complète des coordonnées $\vec{r}_i, \vec{p}_i$ (positions et moments) de chacune des particules. Les lois de la mécanique classique permettent alors de prédire l'état du système à tout instant.

Il est impossible de donner une description aussi complète de l'état d'un système macroscopique. Le problème est ramené à un problème statistique. L'état du système est décrit par une fonction de distribution $f^{(N)}(r^N, p^N, t)$ dans l'espace des phases. Les moyennes calculées grâce à cette fonction conduisent aux propriétés macroscopiques du système à l'instant t . La valeur moyenne d'une grandeur $A(r^N, p^N)$ qui ne dépend pas explicitement du temps s'écrit à l'instant t :

$$\langle A, f^{(N)} \rangle = \frac{1}{N!} \iint A(r^N, p^N) f^{(N)}(r^N, p^N, t) dr^N dp^N \quad (7-1)$$

Si nous définissons par exemple les quantités :

$$A_m = \sum_{i=1}^N m_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (7-2)$$

$$A_p = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (7-3)$$

$$A_K = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (7-4)$$

$$A_\phi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \psi_{ij} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (7-5)$$

où $\delta(\vec{r}_i - \vec{r})$ sont les fonctions de Dirac qui annulent les grandeurs sauf si le point $\vec{r}$ de l'espace est confondu avec le point $\vec{r}_i$ où se trouve l'une quelconque des particules i , les valeurs moyennes de A sont :

$$\langle A_m; f^{(N)} \rangle = \rho(\vec{r}, t) \quad : \text{densité massique au point } \vec{r} . \quad (7-6)$$

$$\langle A_p; f^{(N)} \rangle = \rho(\vec{r}, t) \cdot \vec{v}(\vec{r}, t) \quad : \text{densité de moment au point } \vec{r} . \quad (7-7)$$

avec $\vec{v}(\vec{r}, t)$: vitesse macroscopique du point $\vec{r}$

$$\langle A_k; f^{(N)} \rangle = E_k(\vec{r}, t) \quad : \text{densité d'énergie cinétique au point } \vec{r} . \quad (7-8)$$

$$\langle A_\phi; f^{(N)} \rangle = E_\phi(\vec{r}, t) \quad : \text{densité d'énergie potentielle au point } \vec{r} . \quad (7-9)$$

Les variations de la fonction de distribution avec le temps sont données par l'équation de Liouville qui s'écrit pour un fluide composé d'atomes identiques entre lesquels s'exercent des forces centrales par paires additives, et soumis à un champ de force extérieur conservatif :

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + (\vec{X}_i + \vec{F}_i) \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right] f^{(N)} = 0 \quad (7-10)$$

$\vec{F}_i$ est la force intermoléculaire qu'exercent sur la molécule i les $(N - 1)$ autres molécules.

$\vec{X}_i$ est la force extérieure agissant sur la molécule i .

Il nous reste à préciser comment les flux macroscopiques tels qu'ils apparaissent dans les expressions phénoménologiques sont liés aux flux moléculaires écrits en fonction des valeurs supposées des paramètres moléculaires.

2) Expression formelle des flux

Irving et Kirkwood [52] ont montré comment on peut

obtenir les équations de l'hydrodynamique à partir de l'équation de Liouville et des définitions des valeurs moyennes de A.

On écrit alors l'équation d'évolution :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A ; f^{(N)} \rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial A}{\partial \vec{r}_i} + (\vec{X}_i + \vec{F}_i) \frac{\partial A}{\partial \vec{p}_i} ; f^{(N)} \right\rangle \quad (7-11)$$

qui conduit selon le choix de A aux différentes équations de d'hydrodynamique : conservation de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie.

Identifiant ces équations avec les équations macroscopiques de l'hydrodynamique, le flux de chaleur $\vec{q}$ en particulier s'écrit :

$$\vec{q} = \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{m}{2} (\vec{w}_i - \vec{v})^2 (\vec{w}_i - \vec{v}) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) ; f^{(N)} \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\langle \left(\varphi_{ij} \vec{I} - \frac{\vec{R}_{ij} \cdot \vec{R}_{ij}}{|\vec{R}_{ij}|} \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial |\vec{R}_{ij}|} \right) (\vec{w}_i - \vec{v}) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) ; f^{(N)} \right\rangle \quad (7-12)$$

$\vec{w}_i$ est la vitesse de la particule i,
 $\vec{R}_{ij}$ est la distance intermoléculaire,
 et $\vec{v}$ la vitesse moyenne au point $\vec{r}$.

Le vecteur flux de chaleur apparait alors comme la somme d'un terme cinétique et d'un terme d'interaction.

Il suffit donc en principe de connaître $f^{(N)}$ pour évaluer les grandeurs macroscopiques observables. Mais cela est impossible. On peut heureusement ramener les expressions générales des flux à des expressions où ne figurent que les fonctions de distribution d'ordre 1 et d'ordre 2.

Sachant que :

$$f^{(1)}(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \cdot \delta(\vec{p}_i - \vec{p}) ; f^{(N)} \right\rangle \quad (7-13)$$

$$f^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{p}, \vec{p}', t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \cdot \delta(\vec{r}_j - \vec{r}') \cdot \delta(\vec{p}_i - \vec{p}) \cdot \delta(\vec{p}_j - \vec{p}') ; f^{(N)} \right\rangle \quad (7-14)$$

Le flux de chaleur s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{q} = & \frac{m}{2} \int (\vec{w}_i - \vec{v})^2 (\vec{w}_i - \vec{v}) f^{(1)}(\vec{r}, \vec{p}_i, t) d\vec{p}_i \\ & + \frac{1}{2} \int \left(\varphi_{ij} \vec{I} - \frac{\vec{R}_{ij} \vec{R}_{ij}}{|\vec{R}_{ij}|} \cdot \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial |\vec{R}_{ij}|} \right) (\vec{w}_{ij} - \vec{v}) f^{(2)} d\vec{p}_i d\vec{p}_j d\vec{R}_{ij} \quad (7-15) \\ & \text{avec } \vec{w}_{ij} = \frac{1}{2} (\vec{w}_i + \vec{w}_j) \end{aligned}$$

Pour un fluide de densité faible, la partie cinétique demeure seule.

Rappelons que l'expression du flux peut être obtenue de façon simple en partant directement de l'équation de Boltzmann.

Il faut ajouter quelques remarques à propos des mélanges.

Expression du flux de chaleur pour un mélange.

Si le gaz est dilué, le transfert est purement cinétique et le flux de chaleur est la somme des flux partiels correspondant à chacun des Δ composants du mélange.

$$\vec{Q} = \sum_{j=1}^{\Delta} \vec{q}_j \quad (7-16)$$

dans lequel :

$$\vec{q}_j = \frac{m_j}{2} \int (\vec{w}_j - \vec{v})^2 (\vec{w}_j - \vec{v}) f_j^{(1)} d\vec{p}_j \quad (7-17)$$

La vitesse moyenne $\vec{v}$ est définie en fonction de la vitesse moyenne des particules de l'espèce j par :

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho(\vec{r}, t)} \sum_{j=1}^{\Delta} n_j \cdot m_j \cdot \vec{v}_j \quad (7-18)$$

On peut également obtenir une expression générale des flux pour un mélange à haute densité.

3) Calcul explicite du flux de chaleur.

a) Gaz dilués

α) Equation de Boltzmann

Si on connaît une solution pour $f^{(n)}$ (ou pour chacune des fonctions de distribution $f_j^{(n)}$ de chacune des s composants d'un mélange), il est possible d'évaluer le flux et donc d'obtenir les coefficients de transport correspondants.

Une analyse directe des collisions a permis à Boltzmann [53] d'établir sa célèbre équation intégral-différentielle:

$$\frac{\partial f_j^{(n)}}{\partial t} + \frac{\vec{p}_j}{m_j} \cdot \frac{\partial f_j^{(n)}}{\partial \vec{r}_j} + \vec{X}_j \cdot \frac{\partial f_j^{(n)}}{\partial \vec{p}_j} = J \quad (7-19)$$

$\vec{X}_j$ est la force extérieure qui agit sur la particule de l'espèce j

J est l'effet global sur l'évolution de $f_j^{(n)}$ des interactions dans l'approximation des collisions binaires instantanées.

$$J = \sum_{k=1}^s \iiint (f_j^{(n)'} f_k^{(n)'} - f_j^{(n)} f_k^{(n)}) \cdot g_{jk} \cdot b \cdot db \cdot d\epsilon \cdot d\vec{p}_k \quad (7-20)$$

$$\text{où : } g_{jk} = |\vec{g}_{jk}| = \left| \frac{\vec{p}_k}{m_k} - \frac{\vec{p}_j}{m_j} \right| \quad (7-21)$$

et b est le paramètre d'impact.

Il est habituel d'utiliser la fonction de distribution $f_j(\vec{r}, \vec{w}_j, t)$ dans l'espace position-vitesse, plutôt que la fonction de distribution $f_j^{(n)}(\vec{r}, \vec{p}_j, t)$ dans l'espace des phases position-moment.

L'équation de Boltzmann est alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_j}{\partial t} + \vec{w}_j \cdot \frac{\partial f_j}{\partial \vec{r}_j} + \frac{\vec{X}_j}{m_j} \cdot \frac{\partial f_j}{\partial \vec{w}_j} \\ = \sum_k \iiint (f_j' f_k' - f_j f_k) \cdot g_{jk} \cdot b \cdot db \cdot d\epsilon \cdot d\vec{w}_k \end{aligned} \quad (7-22)$$

Comme nous le verrons plus loin lors de l'examen des théories applicables aux gaz modérément denses, cette équation peut être établie à partir de l'équation de Liouville moyennant certaines hypothèses que nous préciserons.

(3) Solution de l'équation de Boltzmann

Dans l'introduction des coefficients de transport à partir des concepts de la thermodynamique des phénomènes irréversibles (Chapitre I) nous avons vu que dans le cas des forces thermodynamiques faibles (écarts faibles par rapport à l'équilibre) les flux s'expriment en fonction linéaire et homogène de ces forces thermodynamiques. C'est à cette approximation qu'Enskog et Chapman ont construit une solution de l'équation de Boltzmann. [54]

Gaz purs monoatomiques

La fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$ peut être écrite en terme d'une fonction de perturbation ϕ ainsi définie:

$$f = f_0 (1 + \phi) \quad (7-23)$$

où f_0 est la fonction de distribution à l'équilibre local.

$$f_0(\vec{w}) = n(\vec{r}, t) \frac{m}{2\pi kT(\vec{r}, t)} \exp\left[-\frac{mV^2}{2kT(\vec{r}, t)}\right] \quad (7-24)$$

avec $\vec{V} = \vec{w} - \vec{v}$, $\vec{v}$ étant la vitesse moyenne.

ϕ est donné par la solution de l'équation intégrale :

$$n^2 I(\phi) = \iiint f_0 f_{01} (\phi + \phi_1 - \phi' - \phi'_1) g b db d\epsilon d\vec{w} \quad (7-25)$$

$$n^2 I(\phi) = f_0 \left[\left(\frac{mV^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \vec{V} \cdot \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} + \frac{m}{kT} \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{r}} : \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{v} \right) \right] \quad (7-26)$$

Cette solution s'écrit :

$$\phi = -\frac{1}{n} \left[A \cdot \vec{V} \cdot \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} + \frac{m}{2kT} \left(B \cdot \vec{\vec{V}} \vec{\vec{V}} : \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{v} \right) \right] \quad (7-27)$$

A et B sont des fonctions scalaires.

$A \cdot \vec{V}$ et $B \vec{\vec{V}} \vec{\vec{V}}$ sont définis par les équations :

$$I(A \cdot \vec{V}) = \frac{f_0}{n} \left(\frac{m}{2kT} v^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{V} \quad (7-28)$$

$$I(B \vec{\vec{V}} \vec{\vec{V}}) = \frac{2f_0}{n} \vec{\vec{V}} \vec{\vec{V}} \quad (7-29)$$

D'après (7-23), le vecteur flux de chaleur $\vec{q}$ donné par l'équation générale (7-15), s'écrit alors sachant que l'apport du terme contenant B est nul^(*):

$$\vec{q} = \frac{m}{2} \int f_0 \phi v^2 \vec{V} d\vec{w} \quad (7-30)$$

En tenant compte de la perturbation au 1er ordre pour f, la condition auxiliaire suivante doit être remplie :

$$\frac{m}{2} \int f_0 \phi v^2 d\vec{w} = 0 \quad (7-31)$$

Introduisant la valeur de ϕ , on peut écrire $\vec{q}$ sous la forme :

$$\vec{q} = -\frac{1}{3} \frac{k}{n} \left[\int A v^2 \left(\frac{m}{2kT} v^2 - \frac{5}{2} \right) f_0 d\vec{V} \right] \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \quad (7-32)$$

et le coefficient de conductibilité thermique λ est donné par :

$$\lambda = \frac{k}{3n} \int \left(\frac{m}{2kT} v^2 - \frac{5}{2} \right) v^2 A f_0 d\vec{V} \quad (7-33)$$

Pour un potentiel intermoléculaire de forme quelconque un ensemble complet de polynomes de Sonine est nécessaire pour

(*) On sait, en effet, d'après la loi de Curie que seuls peuvent contribuer à un flux déterminé les forces généralisées de même rang tensoriel [55] .

calculer $A \cdot \vec{V}$

Pratiquement, si l'on se limite au premier ordre, λ est défini à quelques pour cent près.

On aboutit ainsi à l'expression de λ :

$$\lambda = \frac{25}{16} \frac{kT}{\Omega^{(2,2)}(T)} C_V \quad (7-34)$$

$\Omega^{(2,2)}(T)$ est l'intégrale de collision dans laquelle apparaît la section efficace de collision $Q^{(2)}(|\vec{g}|)$ elle-même fonction de la vitesse relative $\vec{g}$ de deux molécules :

$$\Omega^{(2,2)}(T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{4kT} \right)^{7/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mg^2}{4kT}\right) g^7 Q^{(2)}(g) dg \quad (7-35)$$

La section efficace de collision $Q^{(2)}(g)$ est définie par :

$$Q^{(2)}(g) = \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} (1 - \cos^2 \chi) d\psi \quad (7-36)$$

$\chi = \chi(b, g)$ est l'angle de déflexion dans une collision binaire. Il dépend de la vitesse relative des deux particules, du paramètre d'impact b et du potentiel intermoléculaire.

Mélange de gaz monoatomiques

La diffusion apparaît comme phénomène supplémentaire pour chacune des fonctions de distribution f_j :

$$f_j = f_{0j} (1 + \phi_j) \quad (7-23')$$

$$\phi_j = -\frac{1}{n} \left[A_j \vec{V}_j \cdot \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} + \frac{m_j}{2kT} B_j \vec{V}_j \vec{V}_j : \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \vec{v} + \sum_k C_j^{(k)} \vec{V}_j \cdot \vec{d}_k \right] \quad (7-37)$$

$A_j, B_j, C_j^{(k)}$ sont des fonctions scalaires de $|\vec{V}_j|$
 $\vec{V}_j = \vec{w}_j - \vec{v}$, la vitesse moyenne $\vec{v}$ a été précédemment définie.

Si p est la pression,
 n la densité au point $\vec{r}$,
 n_k la densité au point $\vec{r}$ pour l'espèce K ,
 ρ la densité de masse au point $\vec{r}$.

Le vecteur $\vec{d}_k$ est, en l'absence de forces extérieures, défini par :

$$\vec{d}_k = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\frac{n_k}{n} \right) + \left(\frac{n_k}{n} - \frac{n_k m_k}{\rho} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial \vec{r}} \quad (7-38)$$

Utilisant les grandeurs suivantes :

$$\vec{V}_0 = \frac{1}{n(\vec{r})} \sum_j n_j \vec{v}_j \quad (7-39)$$

$$\vec{v}_j = \frac{1}{n_j} \int (\vec{w}_j - \vec{V}_0) f_j d\vec{w}_j \quad (7-40)$$

compte tenu des relations existant entre ces différentes vitesses moyennes et des relations (7-23) et (7-27) :

$$\vec{v}_j = - \left(\sum_k D_{jk} \vec{d}_k \right) - D_j^T \frac{\partial \ln T}{\partial \vec{r}} \quad (7-41)$$

D_{jk} est le coefficient de diffusion ordinaire,
 et D_j^T est le coefficient de diffusion thermique.

On peut relier ces deux coefficients par :

$$D_j^T = \sum_k D_{jk} K_k^T \quad (7-42)$$

Dans le repère entraîné à la vitesse $\vec{V}_0$, le vecteur flux de chaleur total $\vec{Q}$ s'écrit :

$$\vec{Q}(\vec{V}_0) = kT \sum_j \int \left(\frac{m}{2kT} \vec{V}_j^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{V}_j f_j \phi_j d\vec{V}_j \quad (7-43)$$

Introduisant la valeur de ϕ_j :

$$\vec{Q}(\vec{v}_0) = -p \sum_k D_k^T \vec{d}_k - \lambda' \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \quad (7-44)$$

avec

$$\lambda' = \frac{1}{3} k \sum_j \int \left(\frac{m_j}{2kT} V_j^2 - \frac{5}{2} \right) V_j^2 \frac{f_{0j}}{n} A_j d\vec{V}_j \quad (7-45)$$

Utilisant la relation (7-42), $\vec{Q}(\vec{v}_0)$ s'écrit finalement :

$$\vec{Q}(\vec{v}_0) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} + p \sum_j K_j^T \cdot \vec{U}_j \quad (7-46)$$

λ est le coefficient de conductibilité thermique apparent expérimental mesurable dans les conditions stationnaires, lorsque le deuxième terme de (7-46) s'annule :

$$\lambda = \lambda' - nk \sum_j \frac{K_j^T D_j^T}{A_j(|\vec{V}_j|)} \quad (7-47)$$

Si les fonctions $A_j(|\vec{V}_j|)$ qui apparaissent dans l'expression de λ' sont exprimées en série de polynômes de Sonine, λ' peut être calculé de la même façon que pour un gaz pur.

b) Gaz modérément denses

De nombreux efforts ont été faits pour généraliser l'équation de Boltzmann dont l'application est limitée aux gaz dilués.

Enskog a d'abord proposé une équation de Boltzmann modifiée à partir d'arguments intuitifs. Plus tard, les idées de Bogoliubov ont grandement contribué aux progrès de la théorie.

α) Théorie d'Enskog [56]

La théorie d'Enskog est applicable aux gaz de sphères rigides.

L'équation de Boltzmann modifiée prend en compte d'une part les différences en position des molécules au moment de leur collision et d'autre part les corrélations en position quand les molécules se rapprochent. Cette équation s'écrit pour un gaz pur :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{w} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{X}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{w}} = \iiint \left[\gamma \left(\vec{r} + \frac{1}{2} \sigma \vec{k} \right) f(\vec{r}, \vec{w}') f_1(\vec{r} + \sigma \vec{k}, \vec{w}') \right. \\ \left. - \gamma \left(\vec{r} - \frac{1}{2} \sigma \vec{k} \right) f(\vec{r}, \vec{w}) f_1(\vec{r} - \sigma \vec{k}, \vec{w}) \right] \cdot g \cdot db \cdot d\epsilon \cdot d\vec{w} \quad (7-48)$$

σ est le diamètre moléculaire, et $\vec{k}$ est le vecteur unité orienté du centre de la seconde molécule vers le centre de la première molécule à l'instant du contact.

Le facteur γ , qui peut être assimilé à la fonction de distribution radiale $g(\sigma)$ à l'équilibre, augmente la probabilité des chocs binaires.

Le coefficient de conductibilité thermique comporte deux termes :

- un terme de transport cinétique λ_k
 - un terme de transfert collisionnel λ_ϕ qui provient directement des différences en position des molécules lors de leur collision.

$$\lambda_k = \frac{1}{Y} \left(1 + \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 Y \right) \lambda_0 \quad (7-49)$$

$$\lambda_\phi = \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 \left(1 + \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 Y \right) \lambda_0 + \frac{k}{m} \cdot \frac{2}{3} \pi n^2 \sigma^4 Y (\pi m k T)^{1/2} \quad (7-50)$$

Notons qu'au premier ordre de la densité la conductivité thermique s'écrit :

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{23}{60} \pi \sigma^3 n \right) \quad (7-51)$$

La théorie d'Enskog peut être étendue aux mélanges de gaz. Thorne [57] a établi l'équation donnant la variation de la conductivité d'un mélange de gaz de sphères denses en fonction de la densité et de la composition du mélange.

(3) Théorie de Bogoliubov.

Le point de départ de la théorie de Bogoliubov [58, 59] est l'équation de Liouville qui donne l'évolution en fonction du temps de la fonction de distribution $D^{(N)}$ défini comme la densité de probabilité de trouver dans l'espace des phases la molécule i avec les coordonnées $\vec{x}_i = (\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ à l'instant t $\{i=1, \dots, N\}$

$$\frac{\partial D^{(N)}}{\partial t} = - \mathcal{H}_N D^{(N)} \quad (7-52)$$

L'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}_N$ est défini en l'absence de champ extérieur par :

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \sum_{i,j=1}^N \sum_{j>i} \left[\frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} + \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \vec{r}_j} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right] \quad (7-53)$$

et l'opérateur Θ_i par :

$$\theta_{ij} = \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} + \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \vec{r}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \quad (7-54)$$

où ϕ_{ij} est le potentiel intermoléculaire,
et r_{ij} la distance intermoléculaire.

Au lieu de cette équation, on considère un ensemble de N équations couplées pour les fonctions de distribution $F^{(1)} \dots F^{(N)}$ obtenues par intégration sur les phases de toutes les molécules sauf la première, toutes sauf deux et ainsi de suite :

$$F^{(\lambda)} = V^\lambda \iint D^{(N)} dx_{\lambda+1} \dots dx_N \quad (7-55)$$

Considérant un système infini ($V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty$) de densité finie $n = \frac{N}{V}$, on obtient la hiérarchie d'équations dite de B.B.G.K.Y.

$$\frac{\partial F^{(\lambda)}}{\partial t} + \mathcal{H}_\lambda(F^{(\lambda)}) = \frac{N-\lambda}{V} \int dx_{\lambda+1} \sum_{i=1}^{\lambda} \theta_{i,\lambda+1}(F^{(\lambda+1)}) \quad (7-56)$$

Bogoliubov postule que l'approche d'un gaz à l'équilibre s'effectue en trois étapes bien séparées associées à trois temps de relaxation largement espacés; temps de collision t_c , temps de libre parcours moyen t_{lpm} , temps macroscopique t_m . Pour des temps compris entre le temps de collision et le temps de libre parcours moyen, Bogoliubov admet l'existence d'une étape cinétique pendant laquelle le système peut être décrit par la fonction de distribution $F^{(1)}$ seule.

Dans cette étape cinétique, $F^{(\lambda)}$ dépend du temps à travers la fonction $F^{(1)}$

$$F^{(\lambda)}(x_1, \dots, x_\lambda, t) \rightarrow F^{(\lambda)}(x_1, \dots, x_\lambda | F^{(1)})$$

La fonction de distribution $F^{(\lambda)}$ est alors développée en puissance de la densité n

$$F^{(\lambda)} = F_0^{(\lambda)} + n F_1^{(\lambda)} + n^2 F_2^{(\lambda)} + \dots \quad (7-57)$$

Remarque : $F^{(N)}$ est égal à $N!$ fois $D^{(N)}$; $f^{(\lambda)} = \frac{N!}{(N-\lambda)!} \frac{F^{(\lambda)}}{V^\lambda}$

Un développement en densité pour $\frac{\partial F^{(s)}}{\partial t}$ découle immédiatement de la première équation de la hiérarchie :

$$\frac{\partial F^{(1)}}{\partial t} = \sum_{L=1}^{\infty} A^{(L)}(| F^{(1)}) n^{L-1} \quad (7-58)$$

Cette méthode permet alors d'obtenir un ensemble d'équations non couplées pour $F_0^{(s)}, F_1^{(s)}, \dots$

Le processus de solution de cet ensemble d'équations s'écrit schématiquement :

$$\begin{array}{c} A^{(1)}(| F^{(1)}) = - \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial F^{(1)}}{\partial \vec{r}_1} \\ \downarrow \\ F_0^{(2)}(| F^{(1)}), F_0^{(3)}(| F^{(1)}), \dots \\ \downarrow \\ A^{(2)}(| F^{(1)}) \\ \downarrow \\ F_1^{(2)}(| F^{(1)}), F_1^{(3)}(| F^{(1)}), \dots \\ \downarrow \\ A^{(3)}(| F^{(1)}) \\ \downarrow \end{array}$$

Pour sélectionner les solutions, l'absence de corrélations entre particules très éloignées est donnée comme conditions limites.

Développement (7-57) limite à l'ordre un de la densité n

On considère alors seulement les collisions binaires. Si l'on se place dans le cas d'un système spatialement homogène (on néglige les différences en position des molécules en

collision, on retrouve l'équation de Boltzmann ordinaire.

Développement (7-57) limité à l'ordre deux de la densité n .

On considère les interactions à trois molécules. Négli-geant dans le terme de collision triple les différences en posi-tion des molécules et en séparant dans le terme de collision binaire, les contributions dues aux différences en position des molécules en collision et l'effet correspondant à l'équation de Boltzmann, on aboutit à l'équation de Boltzmann généralisée :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{w} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{x}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = J(f f) + J_1(f f) + K(f f f) \quad (7-59)$$

Solution de l'équation

Une solution de cette équation a été donnée par Choh et Uhlenbeck [60] dans l'étape hydrodynamique. Cette solution conduit à exprimer la conductivité thermique λ sous la forme du développement :

$$\lambda = \lambda_0(T) + n \lambda_1(T) \quad (7-60)$$

Considérant un gaz de sphères rigides pour lequel les collisions triples se réduisent à des collisions binaires corrélées, Sengers [61] calcule la contribution de ces collisions triples.

Il trouve : $(\frac{2}{3} \pi n \sigma^3) \cdot 0,593$

Ce résultat est basé sur une analyse numérique de

Remarque : Le développement de Cohen [62] en essaim, analogue à celui introduit pour l'équilibre, permet de préciser les dif-férents termes $A^{(n)} (| F^{(n)})$ du développement de $\frac{\delta F^{(n)}}{\delta t}$

125.000 "cas" de collisions triples (Technique de Monte Carlo).

Compte tenu du transport collisionnel λ_ϕ et de l'inhomogénéité spatiale, la conductivité thermique totale s'écrit :

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 \right) + \lambda_\phi - \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \cdot 0,593 \lambda_0 \quad (7-61)$$

Rappelant que la théorie d'Enskog conduit au résultat suivant :

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 \right) + \lambda_\phi - \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \cdot 0,625 \lambda_0 \quad (7-62)$$

Sengers conclut que la théorie d'Enskog prend en compte la plus grande partie de collisions triples.

Développement à l'ordre trois de la densité n. Divergences [63,64] .

On considère l'influence des collisions à quatre molécules. On montre que la méthode ne peut être poursuivie car, en fait, tous les $F_1^{(4)}$ pour $l \geq 2$ divergent. Cette divergence implique que $F^{(4)}$ ne peut pas être une fonctionnelle de $F^{(1)}$ de la forme (7-57).

La divergence est due au fait qu'entre des collisions successives, les particules sont autorisées à traverser un libre parcours moyen infini.

Le libre parcours moyen n'est pas une propriété d'un petit groupe de molécules. Aussi un développement en terme de groupes de molécules n'est pas possible. Cette faille dans la méthode de développement pour obtenir une équation de Boltzmann généralisée a des conséquences directes sur la dépendance en densité des coefficients de transport.

Sur la base de considérations visant à modifier la théorie de Bogoliubov par l'introduction du libre parcours moyen dans les limites d'intégration, on est amené à écrire le coefficient de conductibilité thermique non plus sous la forme d'un développement en puissances pures de la densité, mais sous une forme incluant des termes logarithmiques :

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \cdot n + \lambda_2 \cdot n^2 + \lambda'_2 \cdot n^2 \text{Log } n \quad (7-64)$$

Les efforts théoriques actuels cherchent à montrer qu'une resommation des termes divergents de la série :

$$F^{(2)} = F_0^{(2)} (1 F^{(1)}) + n F_1^{(2)} (1 F^{(1)}) + n^2 F_2^{(2)} (1 F^{(1)}) + \dots$$

conduit de façon plus rigoureuse à l'introduction du terme logarithmique dans le développement des coefficients de transport en fonction de la densité [65,66].

) Théorie de Hoffmann et Curtiss.

Hoffmann et Curtiss [67] donnent une solution à la hiérarchie d'équation de B.B.G.K.Y. en appliquant le principe de factorisation qui est une généralisation du chaos moléculaire.

Soient les s premières équations de la hiérarchie devant être résolues simultanément : le principe de factorisation va fournir une équation de "fermeture".

Si l'on considère les régions de l'espace position vitesse de la molécule ($2 \leq h \leq s+1$) où les particules peuvent être divisées en deux groupes ($\{j\}$; $\{h-j\}$) sans interaction mutuelle, le principe de factorisation stipule que $f^{(h)}$ est donné par :

$$f^{(h)} = f^{(j)} \cdot f^{(h-j)} \quad (7-65)$$

Il est possible alors de relier $f^{(\lambda+1)}$ dans l'espace complet des $(s-1)$ molécules à $f^{(\lambda+1)}$ dans les régions de l'espace où le principe de factorisation est applicable.

$f^{(\lambda+1)}$ est exprimé en fonction des s fonctions de distribution d'ordre inférieur.

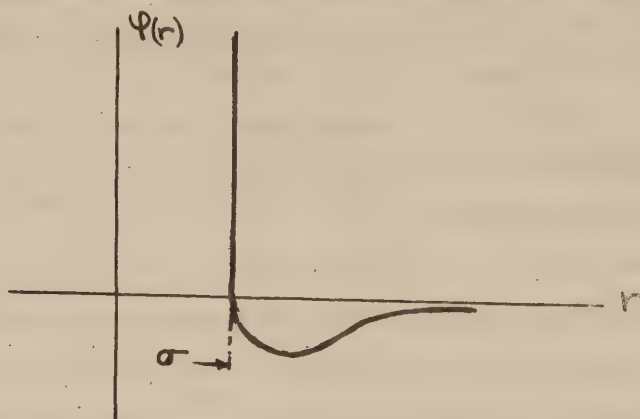
Troncant la hiérarchie à $f^{(3)}$, on aboutit à une équation de Boltzmann généralisée prenant en compte le transfert collisionnel et les effets des collisions triples.

La méthode utilisée par Hoffmann et Curtiss a été généralisée par Benett et Curtiss [68] pour établir une équation de Boltzmann généralisée pour des mélanges de gaz.

c) Fluides denses

α) Théorie de Rice et Alnatt [69] .

La théorie de Rice et Alnatt est développée pour un fluide dense monoatomique pour lequel le potentiel intermoléculaire est constitué par un "coeur" dur répulsif plus un potentiel mou.



Les effets correspondant aux deux parties du potentiel sont traités séparément.

Le mouvement moléculaire peut alors être décrit en fonction de deux échelles de temps : l'une correspond au transfert d'énergie qui a lieu pendant une collision fortement répul-

sive, l'autre correspond à des transferts d'énergie fréquents, mais faibles, pendant le mouvement quasi-brownien de la molécule dans le champ de force créé par toutes les molécules qui l'entourent.

L'effet à courte portée implique que les collisions sont de faible durée, ainsi la probabilité de chocs multiples est négligeable.

3) Théorie de Allen et Cole

A partir d'une analyse basée sur la représentation de l'interaction développée par Prigogine [70] Allen et Cole [71] ont établi une équation cinétique générale pour la fonction de distribution $f^{(n)}$

L'interaction est exprimée en fonction de la sommation partielle de diagrammes correspondant aux collisions binaires à courte distance, et aux collisions multiples à longue distance. Les termes croisés (influence des effets globaux sur les interactions binaires) sont négligés. Les effets des interactions moléculaires à courte portée (répulsions) et à longue portée (collectives) sont sommés séparément. Le potentiel intermoléculaire introduit une forme réaliste (par exemple Lennard Jones).

L'évolution en fonction du temps de la fonction de distribution de paires $f^{(2)}$ est déterminée explicitement en fonction de l'évolution de $f^{(n)}$

Les équations cinétiques sont résolues de manière approximative par la méthode de Chapman-et Enskog et il est possible d'estimer la conductivité thermique d'un fluide.

II.- Méthode de la fonction de corrélation

Initialement limitée à l'étude de la "réponse" linéaire d'un système à l'action d'un champ extérieur, cette théorie a été récemment étendue aux phénomènes de dissipation qui se produisent en présence de gradients de vitesse, de concentration et de température au sein des fluides.

Tout coefficient de transport L est exprimé en termes d'une fonction de corrélation entre quantités microscopiques prises à des instants différents t et $t + \tau$ dans un système en équilibre.

Cette expression due à Onsager [72] s'écrit

$$L = \frac{1}{kT} \frac{1}{\tau} \langle [\alpha(t+\tau) - \alpha(t)], \dot{\alpha}(t) \rangle \quad (7-66)$$

α est une fonction des coordonnées généralisées $\vec{x}_i = (\vec{p}_i, \vec{r}_i)$ de toutes les particules du système.

Kubo, Yokota et Nakajima [73] ont montré que (7-66) prend la forme équivalente :

$$L = \frac{1}{kT} \int_0^\tau d\lambda \langle \dot{\alpha}(t+\lambda), \dot{\alpha}(t) \rangle \quad (7-67)$$

Différentes méthodes sont utilisées pour trouver l'expression de α propre à chaque coefficient de transport en fonction des $\vec{x}_i$ et du potentiel intermoléculaire $\varphi(r_{ij})$

Pour la conductivité thermique λ , on écrit l'équation suivante en fonction des courants macroscopiques $J_\alpha \{ \alpha = x, y, z \}$

$$\lambda = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{3VkT^2} \int_0^\tau dt \langle J_\alpha S_{-t}^{(N)}(x^N) [J_\alpha - h \sum_{i=1}^N \frac{p_{i\alpha}}{m}] \rangle \quad (7-68)$$

V est le volume du système,
 h l'enthalpie par particule.

Le courant macroscopique d'énergie a la forme :

$$J_{\alpha} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} \frac{P_{i\alpha}}{m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \left[\psi(r_{ij}) \frac{P_{i\alpha}}{m} - \frac{\vec{P}_i}{m} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \vec{r}_i} r_{ij, \alpha} \right] \quad (7-69)$$

$S_{-t}^{(N)}(x^N)$ est l'opérateur de courant qui transforme les coordonnées x^N , les amenant de leur valeur à un instant $t=0$ à leur valeur à un instant $-t$ antérieur.

$$S_{-t}^{(N)}(x^N) = \exp[-t \cdot \mathcal{H}_N(x^N)] \quad (7-70)$$

L'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}_N$ a pour expression (7-53):

$$\mathcal{H}_N(x^N) = \left[\sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \sum_{i=1}^N \sum_{j > i} \frac{\partial \psi}{\partial r_{ij}} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right) \right] (x^N)$$

L'additivité du potentiel intermoléculaire conduit à exprimer λ en termes de fonctions de corrélations réduites qui dépendent d'une particule (ψ_1) ou de deux particules (ψ_2) seulement.

La solution présentée par Ernst, Dorfman et Cohen [74] est analogue à celle employée lorsque le problème est abordé par les fonctions de distribution, ce qui permet de faire une comparaison entre les deux méthodes.

Le développement en série de la puissance de la densité n de ψ_2 a pour conséquence un développement du coefficient de conductibilité thermique également en puissance de la densité.

A l'ordre zéro de la densité, il y a équivalence avec les résultats de Chapman et Enskog [75].

Le calcul du coefficient suivant λ_1 du développement conduit à des résultats identiques à ceux obtenus par Choh et Uhlenbeck [74] à partir de la théorie de Bogoliubov.

Aux ordres supérieurs de la densité, les divergences évoquées lors de l'examen de la théorie développée par Bogoliubov

apparaissent également. [64] .

Nous n'insisterons pas davantage sur cette théorie, qui à ce jour, a seulement permis de retrouver les expressions des coefficients de transport établis par la méthode des fonctions de distribution.

III.- Théories particulières applicables aux propriétés de transport des gaz modérément denses.

Strogryn et Hirschfelder [76] d'une part, Kim, Flynn et Ross [77] d'autre part, ont proposé une théorie pour déterminer la contribution des collisions triples au terme λ_1 correspondant à l'effet initial de la densité sur la conductivité thermique. Cette contribution est approchée par la collision entre monomères et dimères.

Strogryn et Hirschfelder distinguent dans les dimères les paires liées et les paires métastables. Par ailleurs, ils prennent en compte le transfert collisionnel d'énergie dans les collisions binaires.

Pour Kim, Flynn et Ross, la définition des dimères comprend les états liés, les états métastables et les paires orbitantes. Le transfert collisionnel n'est pas pris en compte.

La conductivité thermique λ est donnée par :

$$\lambda = \lambda(\text{mon}, \text{dim}) + \lambda_R + \lambda_C \quad (7-71)$$

$\lambda(\text{mon}, \text{dim})$ est le coefficient de conductibilité thermique pour un mélange de monomères et de dimères considérés chacun comme un gaz simple.

λ_R est le terme correctif lié au fait que l'association de molécules est une réaction chimique.

λ_C est le transfert collisionnel.

CHAPITRE VIII

ETUDE COMPARATIVE DES THEORIES ET DE L'EXPERIENCE

I - Gaz dilués

1) Introduction

Nous avons vu qu'une théorie rigoureuse a été développée pour les coefficients de transport (conductivité thermique, viscosité et diffusion) des gaz dilués mono-atomiques et que ces coefficients pourraient être calculés si l'on connaissait le potentiel intermoléculaire $\varphi(r)$

En principe, les forces intermoléculaires sont calculées par la mécanique quantique à partir des constantes fondamentales : charge de l'électron, masse atomique, constante de Planck. Pratiquement, de tels calculs n'ont pas encore été effectués sauf pour des systèmes très simples constitués, par exemple, par deux atomes d'hydrogène ou deux atomes d'hélium. Les calculs effectués pour des systèmes plus compliqués, compte tenu de l'introduction d'approximations importantes, ne donnent pas la valeur quantitative des forces intermoléculaires; par contre, ils peuvent fournir la forme générale correcte du potentiel intermoléculaire.

Pour éviter cette difficulté, on est conduit à formuler le potentiel sous forme analytique et à utiliser des données expérimentales de propriétés du fluide liées au potentiel intermoléculaire pour déterminer les paramètres apparaissant dans l'expression analytique de ce potentiel.

Le choix de la forme de potentiel doit conduire à une représentation correcte de la propriété du fluide

dans le domaine de température et de pression compatible bien entendu avec le domaine de validité de la théorie établie pour prédire cette propriété. De plus, pour un potentiel donné, il doit y avoir compatibilité entre les valeurs des paramètres déterminées à partir de plusieurs propriétés du fluide.

2) Détermination des constantes du potentiel intermoléculaire.

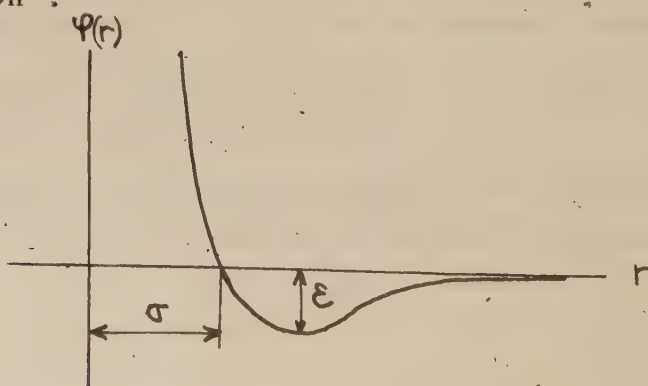
Nous exposerons brièvement les différentes méthodes susceptibles d'être utilisées pour déterminer les constantes d'un potentiel intermoléculaire réaliste. Nous nous limiterons au cas du potentiel de Lennard Jones, caractérisé par deux paramètres, une longueur σ et une énergie ϵ . Nous donnerons quelques remarques à propos du potentiel de sphères rigides totalement déterminé par le diamètre σ_{SR} de coeur.

a) Potentiel 6-12 de Lennard-Jones.

Le potentiel 6-12 de Lennard Jones est l'un des potentiels de la famille dite 6-m dont la formule générale s'écrit :

$$\varphi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \left[\left(\frac{6}{m} \right)^{\frac{6}{m-6}} - \left(\frac{6}{m} \right)^{\frac{m}{m-6}} \right]^{-1} \quad (8-1)$$

σ est le paramètre de distance pour lequel $\varphi(r) = 0$, ϵ , profondeur des puits de potentiel, est l'énergie maximum d'interaction :



Donc, pour $m = 12$:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (8-2)$$

Cette fonction donne une représentation simple et réaliste du potentiel pour les molécules sphériques non polarisées. A priori, on ne connaît pas la propriété physique la mieux adaptée à la détermination des paramètres du potentiel intermoléculaire. Nous citerons quelques méthodes.

α) Détermination à partir du second coefficient du viriel de la compressibilité.

Le second coefficient du viriel pour la compressibilité est donné par :

$$b(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\varphi^*(r^*)}{T^*} \right] \right\} r^{*2} dr^* \quad (8-3)$$

Dans cette expression :

$$\varphi^* = \frac{\varphi}{\varepsilon} \quad r^* = \frac{r}{\sigma} \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$$

Ainsi : $b(T) = b_0 \cdot b^*(T^*)$

Les deux paramètres ajustables ε et σ sont calculables à partir de deux valeurs expérimentales de $b(T)$ à deux températures T_1 et T_2 .

Ces deux valeurs fournissent le rapport $k_b = \frac{b(T_2)}{b(T_1)}$ et la solution de l'équation $k_b = \frac{b^*(T_2^*)}{b^*(T_1^*)}$, par approximations successives, donne ε . Le diamètre σ est obtenu à partir de :

$$b_0 = 2,0944 \sigma^3 = \frac{b(T_i)}{b^*(T_i^*)}$$

β) Détermination à partir du coefficient de Joule Thomson.

Le coefficient de Joule Thomson μ est le taux de variation de la température avec la pression dans une détente isenthalpique :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = C_p^{-1} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \quad (8-4)$$

C_p est la chaleur spécifique à pression constante. Si l'on développe cette expression en puissance de v^{-1} , μ s'écrit en fonction de coefficients réduits b_1^* et b^*

$$\mu = \frac{b_0}{C_p^0} \left[b_1^*(T^*) - b^*(T^*) \right] \quad (8-5)$$

C_p^0 est la chaleur spécifique à pression réelle et à la température T :

$b_1^*(T^*)$ et $b^*(T^*)$ ont été calculés et tabulés pour un potentiel de Lennard Jones, et deux valeurs de μ à deux températures T_1 et T_2 permettent d'obtenir les paramètres du potentiel.

γ) Détermination à partir des propriétés de transport.

Nous avons vu que l'intégrale de collision

$\Omega^{(2,2)}(T)$ [ou l'intégrale de collision réduite :

$$\Omega^{(2,2)*}(T) = \frac{\Omega^{(2,2)}(T)}{\Omega^{(2,2)}(T)_{\text{sph. rig.}}} \quad (8-6)$$

apparaissant dans les expressions donnant la conductivité thermique ou la viscosité est fonction du potentiel intermoléculaire à travers l'angle χ de déflexion dans la collision binaire.

$\Omega^{(2,2)*}(\tau)$ est obtenue par intégration, généralement numérique, pour différents types de potentiel. Là encore les constantes σ et ϵ sont calculées à partir de deux valeurs expérimentales de la viscosité ou la conductivité thermique à des températures T_2 et T_1 convenablement choisies.

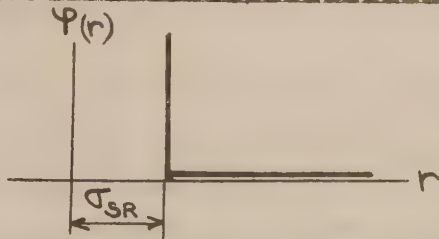
5) Remarques

1) Ces dernières années, les constantes des potentiels intermoléculaires ont également été calculées à partir d'expériences de diffusion de faisceaux moléculaires.

2) En général, le potentiel intermoléculaire avec deux paramètres libres ϵ et σ est insuffisant pour décrire simultanément le second coefficient du viriel et les propriétés de transport dans un large domaine de température.

On améliore cette description si l'exposant m des potentiels de la famille 6- m est considéré comme troisième paramètre libre.

b) Potentiel de sphères rigides.



Cette fonction potentielle représente l'interaction de sphères rigides impénétrables de diamètre σ_{SR} . Son intérêt est purement théorique, il permet d'obtenir des expressions théoriques simplifiées.

Cependant, à haute température, l'énergie cinétique augmentant, il est naturel d'admettre que les molécules se comportent comme des sphères rigides : c'est à ces hautes températures que ce potentiel peut avoir un sens physique.

Si malgré tout, on veut déterminer un diamètre σ_{SR} de sphères dures équivalent, dans un large domaine de températures, à partir de propriétés d'équilibre ou de transport d'un fluide, on constate que ce diamètre varie avec la température. Il tend asymptotiquement vers la valeur à haute température.

3) Comparaison des résultats avec la théorie

Les mesures de conductivité thermique étant relativement imprécises, à la méthode consistant à rechercher la forme analytique et les paramètres du potentiel intermoléculaire à partir des valeurs expérimentales observées et à comparer les résultats obtenus à ceux fournis par d'autres propriétés du fluide, il est préférable d'appliquer le processus inverse, c'est-à-dire d'introduire dans l'expression théorique donnant la conductivité thermique, les paramètres intermoléculaires déterminés à partir d'une autre propriété du fluide et de comparer les valeurs théoriques aux valeurs expérimentales.

a) Gaz purs

α) Comparaison entre les valeurs fournies par l'expression formelle et les valeurs expérimentales.

Rappelons l'expression de Chapman et Enskog donnant la conductivité thermique des gaz monoatomiques. Elle s'écrit :

$$\lambda_0 = \frac{25}{32} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T)} \left(\frac{C_v}{m} \right) F(\lambda) \quad (7-34')$$

Pour un gaz monoatomique, la chaleur spécifique moléculaire à volume constant C_v a la valeur $3k/2$. Compte tenu du facteur de réduction (6-2) λ_0 s'écrit sous la forme réduite suivante :

$$\lambda_0^* = \frac{75}{64\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{T^*}}{\Omega^{(2,2)*}(T^*)} f(\lambda) \quad (8-7)$$

Le facteur $f(\lambda)$ prenant en compte les ordres d'approximations mathématiques est seulement fonction de T^*

Par suite : $\lambda_0^* = \lambda_0^*(T^*)$

En vue de comparer les valeurs expérimentales de la conductivité thermique aux valeurs prédites par la théorie, nous réduisons ces valeurs expérimentales à l'aide des paramètres σ et ϵ du potentiel 6-12 de Lennard Jones précédemment utilisés dans le chapitre consacré aux états correspondants.

Le calcul théorique de $\lambda_0^*(T^*)$ est effectué en utilisant les valeurs de l'intégrale de collision $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ tabulées [78] et en se limitant au premier ordre d'approximation, c'est-à-dire à $f(\lambda) = 1$ pour toute valeur de T^*

La figure 32 donne les écarts :
$$\frac{\lambda_0^*(T^*)_{Th} - \lambda_0^*(T^*)_{Exp}}{\lambda_0^*(T^*)_{Exp}} \times 100$$

Les écarts les plus importants apparaissent pour le Néon et l'Hélium, mais ne dépassent jamais 2,5 %. Par contre, pour les gaz plus lourds (Argon, Krypton et Xénon), dans le domaine de température de notre étude, les écarts ne dépassent pas 1,5 % et sont dans la limite de la précision de nos mesures. Pour ces gaz, le potentiel de Lennard Jones et les paramètres déduits du deuxième coefficient du viriel pour la compressibilité représentant correctement la conductivité thermique.

β) en combinant les relations théoriques donnant la viscosité et la conductivité thermique des gaz monoatomiques, on obtient la relation :

$$\lambda = 2,5 \, \eta \, c_v / m \quad (8-8)$$

ou, puisque $c_v = \frac{3}{2} k = \frac{3}{2} \frac{R}{N}$

$$\lambda = \frac{15}{4} \frac{R}{M} \, \eta \quad (8-9)$$

Les valeurs expérimentales de la viscosité à la température ambiante étant déterminées avec une très bonne précision (souvent meilleure que 0,5 %), nous avons utilisé cette relation pour déterminer les valeurs de référence de la conductivité thermique qui ont permis d'étalonner notre appareil (voir chapitre III).

Sur les figures 15, 20, 22 et 24 apparaissent les écarts entre nos valeurs expérimentales de λ et , les valeurs de λ calculées en utilisant la relation (8-8) et les valeurs de la viscosité proposées par Hanley et Childs [37] après une étude critique des valeurs expérimentales fournies par la littérature. D'une façon générale, les valeurs proposées de la viscosité correspondent aux valeurs "basses" de la littérature [79, 80, 81, 82]. Jusqu'à la température maximum de notre étude, les écarts restent compatibles avec la précision de nos mesures.

Par contre, si l'on introduit dans (8-9) les valeurs récentes obtenues par Di Pippo et Kestin jusqu'à 300°C [83,84] (en accord avec les précédentes à 30°C), les écarts observés sont supérieurs à la précision supposée de nos mesures.

b) Mélanges Hélium-Argon

α) Théorie rigoureuse

Suivant Hirschfelder [85], la conductivité thermique d'un mélange binaire de gaz monoatomiques s'écrit en première approximation :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{mél}}} = \frac{X_\lambda + Y_\lambda}{1 + Z_\lambda} \quad (8-10)$$

$$\text{avec } X_\lambda = \frac{x_1^2}{\lambda_1} + \frac{2x_1x_2}{\lambda_{12}} + \frac{x_2^2}{\lambda_2}$$

$$Y_\lambda = \frac{x_1^2}{\lambda_1} U^{(1)} + \frac{2x_1x_2}{\lambda_{12}} U^{(Y)} + \frac{x_2^2}{\lambda_2} U^{(2)}$$

$$Z_\lambda = x_1^2 U^{(1)} + 2x_1x_2 U^{(Z)} + x_2^2 U^{(2)}$$

$$U^{(1)} = \frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{2} \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2}$$

$$U^{(2)} = \frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \frac{(M_2 - M_1)^2}{M_1 M_2}$$

$$U^{(Y)} = \frac{4}{15} A_{12}^* \left(\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1 M_2} \right) - \frac{\lambda_{12}^2}{\lambda_1 \lambda_2} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) - \frac{5}{32 A_{12}^*} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* - 5 \right) \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2}$$

$$U^{(Z)} = \frac{4}{15} A_{12}^* \left[\left(\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1 M_2} \right) \left(\frac{\lambda_{12}}{\lambda_1} + \frac{\lambda_{12}}{\lambda_2} \right) - 1 \right] - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right)$$

où x_1 et x_2 sont les fractions molaires des espèces 1 et 2, M_1 et M_2 leurs masses molaires..

La quantité λ_{12} peut être considérée comme le coefficient de conductivité thermique d'une substance fictive pure dont les molécules ont la masse $\frac{2M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ et dont les paramètres d'interaction sont σ_{12} et ϵ_{12}^* , la température réduite de cette pseudo-substance étant $T_{12}^* = kT/\epsilon_{12}$

$$\lambda_{12} = \frac{25}{32} \left(\frac{\sqrt{(m_1 + m_2)} \pi kT / 2 m_1 m_2}{\pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)} \right) \left(\frac{3}{2} k \right)$$

Les fonctions $A_{12} = \frac{\Omega_{12}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}}$
 $B_{12} = \frac{\left\{ 5 \Omega_{12}^{(1,2)*} - 4 \Omega_{12}^{(1,3)*} \right\}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}}$
sont des fonctions de T_{12}^* .

Les paramètres d'interaction σ_{12} et ϵ_{12} peuvent être déterminés à partir de mesures de la diffusion thermique, de la diffusion ordinaire, des mesures de la compressibilité du mélange.

Il est également possible d'utiliser pour cette détermination des lois de combinaison liant les constantes de forces entre molécules différentes à celles des molécules identiques. Les plus simples de ces lois s'écrivent :

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (8-11)$$

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad (8-12)$$

Nous avons adopté ces lois de combinaison, les paramètres moléculaires des substances pures étant, toujours pour un potentiel 6-12 de Lennard-Jones, ceux tirés du deuxième coefficient du viriel de la compressibilité. Les valeurs des intégrales de collision sont tirées des tables [78]. Les valeurs de la conductivité thermique ont été calculées pour les quatre mélanges étudiés et à cinq températures 30, 120, 185, 265 et 330 °C.

La figure 33 donne les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales lissées. Si l'on remarque que nous n'avons pas cherché à faire coïncider les valeurs pour les gaz purs (nous retrouvons bien entendu les écarts observés plus haut), l'accord est excellent dans tout le domaine de température et pour toutes les compositions.

β) Relations semi-empiriques.

Nous insistons sur le fait que les calculs précédents ne peuvent être effectués que pour des mélanges de gaz simples monoatomiques.

La relation (8-10) peut être étendue à des mélanges binaires de gaz quelconques (non polaires) en l'écrivant sous la forme :

$$\lambda_{\text{mél}} = \frac{\lambda_1}{1 + A_{12} \frac{x_2}{x_1}} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{21} \frac{x_1}{x_2}} \quad (8-13)$$

Les coefficients A_{12} et A_{21} , ne dépendent pas des fonctions molaires x_1 et x_2 du mélange. Ils sont appelés coefficients de Wassiljewa [86] .

Contrairement au cas des gaz monoatomiques, ces coefficients ne sont pas calculables théoriquement, et ils sont déterminés à partir d'expressions empiriques ou semi empiriques [87, 88, 89] soit à partir de mesures de la conductivité thermique pour quelques compositions du mélange.

Ayant constaté le succès de la théorie rigoureuse de Hirschfelder, nous n'avons pas jugé utile de tester ces relations.

II - Gaz modérément denses.

1) Gaz purs

a) Développement du coefficient de conductibilité thermique en fonction de la densité.

La théorie développée par Bogoliubov pour exprimer les fonctions de distribution d'ordre 2, 3 ... à l'aide de la fonction d'ordre 1 conduit à un développement des coefficients de transport en puissance de la densité ρ .

$$\lambda(\rho)_T = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda_2 \rho^2 + \lambda_3 \rho^3 + \dots \quad (8-14)$$

La méthode des fonctions de corrélation aboutit à un résultat analogue.

En analysant la divergence de λ_2 prédite par l'estimation des probabilités des différents cas de collisions possibles qui mettent en jeu quatre particules, on a été conduit à remplacer λ_2 dans (8-14) par $(\lambda'_2 + \lambda''_2 \cdot \log \rho)$, les termes suivants restant indéterminés.

Un des buts de la présente étude était de déterminer lequel des deux développements représente le mieux les résultats expérimentaux.

Hanley, Mc Carty et Sengers [90] ont énoncé trois critères minimum qui doivent être satisfaits pour qu'un développement de la forme :

$$\lambda(\rho)_T = \sum_0^n \lambda_k \cdot f_k(\rho) \quad (8-15)'$$

avec $\lim_{\rho \rightarrow 0} \left[f_{k+1}(\rho) / f_k(\rho) \right] = 0 \quad (8-16)$

soit acceptable et compatible avec les données expérimentales.

i) Quand l'écart entre les valeurs calculées par (8-15) et les valeurs expérimentales dépasse la précision des mesures et quand la courbe tracée à partir de (8-15) présente un écart systématique par rapport à la courbe déterminée par les valeurs expérimentales, la fonction proposée pour représenter la courbe expérimentale n'est pas acceptable.

Ce critère autorise cependant plusieurs formules pour (8-15). Pour réduire les possibilités, deux conditions supplémentaires doivent être respectées.

ii) Si (8-15) est l'expression qui représente correctement les variations de λ en fonction de la densité jusqu'à une densité maximum, $\rho_{\max}$, le calcul permet d'obtenir les

coefficients $\lambda_0, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_n$ de cette expression. Si l'on calcule les coefficients à partir de données d'un intervalle de densité $\{0 \dots p_k\}$ $p_k < p_{\max}$, restreint, (tous les termes du développement gardant cependant une valeur significative) on doit retrouver les valeurs pour les coefficients λ_k . Autrement dit, les coefficients de l'équation doivent être indépendants de la dimension de l'intervalle de densité.

iii) Les coefficients doivent être indépendants du nombre de termes dans l'expression (8-15).

Ayant calculé les coefficients $\lambda_0, \dots, \lambda_k, \dots, \lambda_n$ de l'expression (8-15) représentant correctement les données expérimentales dans le domaine $\{0 \dots p_{\max}\}$, on peut déterminer l'intervalle de densité restreint pour lequel l'apport du terme $\lambda_n f_n(p)$ est négligeable, c'est-à-dire que pour cet intervalle de densité, le développement peut être limité à :

$$\lambda = \sum_0^{n-1} \lambda_k f_k(p) \quad (8-17)$$

Si l'on calcule pour cet intervalle de densité, les coefficients $\lambda_0 \dots \lambda_{n-1}$ en utilisant l'expression (8-17), ils doivent être identiques à ceux du développement $\lambda = \sum_0^n \lambda_k f_k(p)$ valable dans l'intervalle $\{0 \dots p_{\max}\}$

Remarque

Un calcul correct des coefficients λ_k à partir des données expérimentales demande que l'apport de tous les termes du développement soit significatif. Sinon, la présence de termes non significatifs affecte la détermination des coefficients des autres termes.

Conduite des calculs

Nous retenons pour chaque gaz étudié les isothermes de la conductivité thermique ne présentant pas de singularités

(celles pour lesquelles il n'apparaît pas de déformation dans le domaine de la densité critique).

Les points aberrants sont éliminés ainsi que les points à basse pression affectés par le "saut de température" à la paroi.

Pour chaque isotherme, nous disposons de n-couples de points expérimentaux ordonnés en valeurs croissantes de la densité ρ .

Considérant successivement les trois développements :

$$\lambda(\rho)_T = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda_2 \rho^2 \quad (\underline{a})$$

$$\lambda(\rho)_T = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda_2 \rho^2 + \lambda_3 \rho^3 \quad (\underline{b})$$

$$\lambda(\rho)_T = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + (\lambda_2' + \lambda_2'' \log \rho) \rho^2 \quad (\underline{c})$$

nous déterminerons les coefficients de chacune de ces expressions par la méthode des moindres carrés^(*) en utilisant d'abord les trois ou quatre premiers couples de valeurs (λ_i, ρ_i) puis en ajoutant un couple de valeurs, ceci jusqu'à épuisement des n-données expérimentales définissant l'isotherme considérée.

Discussion des résultats

Les résultats étant analogues pour toutes les isothermes auxquelles nous avons appliqué le processus de calcul ci-dessous, nous analyserons par exemple ceux obtenus pour l'isotherme 119°C de la conductivité thermique de l'argon (figures 34, 35, 36)

(*) Remarque. Les erreurs expérimentales étant généralement proportionnelles à la valeur λ_i , nous introduisons le facteur de poids $1/\lambda_i^2$, c'est-à-dire que nous recherchons les coefficients des expressions ci-dessus qui minimisent la somme des écarts relatifs

$$\sum_i \frac{[\lambda_i \text{ exp} - \lambda_i \text{ cal}]^2}{[\lambda_i \text{ exp}]^2}$$

Développement en puissance de la densité ρ (expression a et b) :

Les figures 34, 35 et 36 représentent λ_0 , λ_1 et λ_2 en fonction de la densité ρ correspondant au dernier des couples de valeurs expérimentales utilisées pour calculer ces coefficients.

expression a

Les coefficients λ_0 , λ_1 , et λ_2 ne sont bien définies qu'au-delà de la densité $\rho_1 \neq 180 \text{ kgm}^{-3}$ (densité réduite $n_1^* \neq 0,1$). Les coefficients λ_0 et λ_1 restent sensiblement constants jusqu'à la densité $\rho_2 \neq 300 \text{ kgm}^{-3}$ (densité réduite $n_2^* \neq 0,18$). Le coefficient λ_0 ainsi calculé est égal à celui obtenu par extrapolation graphique à densité nulle de la courbe expérimentale $\lambda = f(\rho)_T$.

Jusqu'à cette densité ρ_2 , l'écart quadratique moyen défini par :

$$\sigma_\lambda = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n \left(\frac{\lambda_{i \text{ cal.}} - \lambda_{i \text{ exp.}}}{\lambda_{i \text{ exp.}}} \right)^2} \quad (8-18)$$

reste faible.

Au delà de ρ_2 , σ_λ augmente, λ_0 et λ_1 s'écartent systématiquement de leur valeur constante dans le domaine $\{\rho_1 - \rho_2\}$.

Donc, jusqu'à la densité ρ_2 les critères i et ii sont respectés.

La condition iii est également remplie pour λ_0 .

La limite de validité du développement a est approximativement la même pour tous les gaz étudiés. La forme quadratique représente correctement la variation de la conductivité thermique en fonction de la densité jusqu'à la densité réduite n_2^* voisine de 0,2.

expression b

Les coefficients λ_0 , λ_1 , λ_2 et λ_3 ne sont bien définis qu'à partir de la densité $\rho_3 \approx 400 \text{ kgm}^{-3}$ ($n_3^* \approx 0,24$). Les coefficients λ_0 , λ_1 , λ_2 restent approximativement constants jusqu'à la densité $\rho_4 \approx 600 \text{ kgm}^{-3}$ ($n_4^* \approx 0,36$). Le développement b satisfait aux critères i et ii. Nous retrouvons la valeur de λ_0 déterminée par extrapolation graphique et par le développement a dans son domaine de validité.

La valeur de λ_1 , correspond à celle calculée par le développement a.

La valeur de λ_2 diffère de moins de 10 % de celle fournie par le développement a.

Le critère iii est respecté.

Au-delà de ρ_4 , σ_{λ} augmente λ_0 , λ_1 et λ_2 s'écartent de leur valeur constante. Les calculs effectués sur l'ensemble de nos résultats expérimentaux montrent que la limite de validité du développement b est toujours voisine de $n^* = 0,4$.

Développement $\lambda(\rho) = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + (\lambda_2' + \lambda_2'' \log \rho) \rho^2$ (c)

Comme pour le développement b, l'expression c comportant quatre termes, les coefficients λ_0 , λ_1 , λ_2' et λ_2'' ne sont bien définis qu'à partir de la même densité

$\rho_3 \approx 400 \text{ kg m}^{-3}$

Jusqu'à une densité ρ_4' , légèrement inférieure à ρ_4 , λ_0 et λ_1 restent approximativement constants.

Les critères i et ii sont alors respectés.

Si la valeur de λ_0 est identique à celle obtenue par les développements a et b, par contre la valeur de λ_1 est légèrement supérieure à celle calculée précédemment (4 %). La précision des mesures ne permet pas de préférer une de ces valeurs de

λ_1 . Au-delà de ρ_4' , σ_{λ} augmente, λ_0 et λ_1 ne restent plus constants. L'équation c, respectant les conditions i, ii et iii, est compatible avec les données expérimentales.

Remarquons que le domaine de validité du développement c est plus étendu que celui du développement a, ceci peut paraître justifié dans la mesure où il semble que le terme $(\lambda'_2 \rho^2 + \lambda''_2 \rho^2 \log \rho)$ résulte de la resommation partielle d'une série prenant en compte des effets à tous les ordres de densité.

De cette analyse, il ressort que les développements du coefficient de conductivité thermique en puissance de la densité ρ ou de la forme $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda'_2 \rho^2 + \lambda''_2 \rho^2 \log \rho$ satisfont aux critères i, ii, iii sont également acceptables pour représenter nos résultats expérimentaux. La précision de nos mesures ne permet pas de faire un choix entre ces deux types de développement.

Après une analyse analogue de résultats de mesures effectuées avec une grande précision (quelques dix millièmes) sur la viscosité de l'azote, l'argon et l'hélium à 25°C et jusqu'à environ 100 amagats, Kestin, Paykoe et Sengers [91] ont été conduits à formuler une conclusion identique.

b) Première correction au coefficient de conductibilité thermique d'un gaz dilué : terme linéaire en densité.

La valeur λ_1 retenue est celle obtenue à partir du développement en puissance de la densité ρ c'est-à-dire :

$$\lambda(\rho)_T = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda_2 \rho + \dots$$

Nous estimons que λ_1 est défini à $\pm 5\%$ près. Les valeurs de λ_1^* réduites en utilisant la formule (6-9) et les paramètres du potentiel 6-12 de Lennard-Jones (Chapitre VI) sont portées sur la figure 45 en fonction de la température réduite $T^* = kT/\epsilon$

Quelques valeurs de λ_1^* obtenues pour le Néon, le Krypton et le Xénon à des températures supérieures à 150°C sont données seulement à titre indicatif (rappelons que pour ces températures les densités ont été déterminées par extrapolation).

La figure 45 fait apparaître que λ_1^* varie très lentement avec la température T^* dans le domaine de températures réduites compris entre 2 et 10. Au-delà de $T^* = 10$, le coefficient λ_1^* augmente rapidement.

Il faut remarquer que les valeurs de λ_1^* à haute température réduite proviennent uniquement de mesures sur l'hélium. Pour confirmer cette croissance de λ_1^* avec la température, une étude à très haute température réelle sur d'autres gaz présenterait un intérêt certain.

Comparaison avec les valeurs théoriques de λ_1^* .

Sur la figure 45, nous avons porté les valeurs de λ_1^* obtenues à partir de théories de Stogryn et Hirschfelder [76], Kim, Flynn et Ross [77], Snider et Curtiss [92] et enfin Hoffmann et Curtiss [93]^(*). La théorie de Kim et Ross qui néglige le transfert collisionnel et la théorie de Hoffmann et Curtiss qui ne prend pas en compte les collisions à trois molécules, sont peu satisfaisantes.

Seule la théorie de Stogryn et Hirschfelder conduit à des valeurs de λ_1^* comparables à celles que nous avons tirées de nos mesures.

Théorie d'Enskog

La plupart des auteurs ayant étudié la conductivité thermique des gaz purs sous pression ont comparé leurs résultats aux prédictions de la théorie d'Enskog [1 , 2 , 3 , 35] jusqu'aux densités les plus élevées atteintes lors de leurs mesures. Nous pensons qu'il est inutile de revenir sur cette comparaison, les résultats de nos mesures, par exemple sur l'argon ou le néon, différant peu de ceux obtenus par ces

(*) Les valeurs de λ_1^* sont celles données après correction d'une erreur de signe relevée par Bennett et Curtis [68] dans l'expression du transfert collisionnel établie par Snider et McCourt [94] à partir de la théorie de Snider et Curtiss [92]

auteurs. Par contre, il nous a semblé plus intéressant de comparer seulement l'effet initial de la densité sur la conductivité thermique prévu par cette théorie à celui déterminé expérimentalement. Rappelons que l'apport des collisions triples dont dépend cet effet semble correctement pris en compte par la théorie d'Enskog [61].

La théorie d'Enskog conduit à l'expression :

$$\lambda = \lambda_0 (1 + 1,204 \sigma_{SR}^3 n) \quad (8-19)$$

ou :

$$\lambda = \lambda_0 (1 + B\rho) \quad (8-20)$$

avec $\rho = n m$

où n est la densité en nombre de molécules par unité de volume, m la masse de la molécule et σ_{SR} le diamètre de sphère rigide de la molécule.

Ce diamètre équivalent de sphère rigide sera obtenu à partir de la valeur expérimentale de la conductivité thermique du gaz dilué. Si l'on admet que ce gaz est constitué de sphères rigides, la valeur de λ_0 est donnée par :

$$\lambda_0 = \frac{25}{32} \cdot \frac{\sqrt{n m k T}}{n \sigma_{SR}^2} \cdot \frac{3 k}{2 m} \quad (8-21)$$

Nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques valeurs de $\lambda.B$ expérimentales et théoriques.

Gaz	Température °K	$\lambda_0 \cdot 10^3$ W.m ⁻¹ .°C ⁻¹	σ_{SR} Å	$(\lambda_0 B)_{exp} \cdot 10^5$ W.m ² .Kg ⁻¹ .°C ⁻¹	$(\lambda_0 B)_{SR} \cdot 10^5$ W.m ² .Kg ⁻¹ .°C ⁻¹
He	303	154,3	2,167	28	28,5
Ne	305	49,9	2,546	3,0	2,96
Ar	303	17,95	3,572	2,36	1,48
Kr	406	12,10	3,847	0,92	0,61
Xe	406	7,15	4,52	0,575	0,365

Le tableau montre que l'accord est satisfaisant pour l'hélium et le néon. Ceci confirme les conclusions énoncées sur les propriétés d'équilibre des gaz comprimés jusqu'aux très fortes densités [95] et de transport dans les gaz dilués, conclusions selon lesquelles le comportement d'un gaz tend à se rapprocher de celui d'un gaz de sphères rigides à haute température réduite.

2) Mélanges hélium-argon

Seule la théorie de Thorne [57] conduit à une expression directement calculable de la conductivité thermique d'un mélange de gaz comprimé.

En première approximation, le coefficient de conductibilité thermique d'un mélange binaire constitué de molécules de diamètre σ_1 et σ_2 et de masses m_1 et m_2 est donné par :

$$\lambda = \frac{75 k^2 T}{8 g_{12}} \left\{ \frac{a_{1-1} \frac{X_\lambda^2}{m_1} \frac{x_1}{x_2} - 2 a_{1-1} \frac{X_\lambda Y_\lambda}{(m_1 m_2)^{1/2}} + a_{11} \frac{Y_\lambda^2}{m_2} \frac{x_2}{x_1}}{a_{11} a_{1-1} - (a_{1-1})^2} \right\} + n^2 \frac{2}{3} (\pi k^3 T)^{1/2} \left\{ m_1^{-1/2} x_1^2 g_{11} \sigma_1^4 + 2 \left(\frac{8 M_1 M_2}{m_0} \right)^{1/2} x_1 x_2 g_{12} \sigma_{12}^4 + m_2^{-1/2} x_2^2 g_{22} \sigma_{22}^4 \right\} \quad (8-22)$$

où
$$X_\lambda = 1 + \frac{2}{5} \pi n_1 \sigma_1^3 g_{11} + \frac{8}{5} M_1 M_2 \pi n_2 \sigma_{12}^3 g_{12}$$

$$Y_\lambda = 1 + \frac{2}{5} \pi n_2 \sigma_2^3 g_{22} + \frac{8}{5} M_1 M_2 \pi n_1 \sigma_{12}^3 g_{12}$$

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad M_1 = \frac{m_1}{m_0} \quad M_2 = \frac{m_2}{m_0}$$

et
$$n = n_1 + n_2 \quad \sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

avec n_1 et n_2 les densités en nombre de molécules par unité de volume des espèces 1 et 2 respectivement :

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

Le terme a_{11} est défini à partir des expressions suivantes.

$$a_{11} = a_{11}' + \frac{x_1}{x_2} \frac{g_{11}}{g_{22}} a_{11}''$$

$$a_{11}' = \frac{5kT}{M_1 E} \left\{ \frac{(6M_1^2 + 5M_2^2)}{4} - \frac{3M_2^2}{5} + \frac{4}{5} M_1 M_2 \right\}$$

$$E = \left(\frac{2kT m_0}{\pi M_1 M_2} \right)^{1/2} \frac{1}{8\sigma_{12}^2}$$

$$a_{11}'' = \frac{5kT}{2\eta_{10}}$$

où η_{10} est la viscosité du gaz 1 pur, dilué.

De la même manière :

$$a_{-1-1} = a_{-1-1}' + \frac{x_2}{x_1} \frac{g_{22}}{g_{11}} a_{-1-1}''$$

a_{-1-1}' correspond à a_{11}' en permutant les indices 1 et 2 et

$$a_{-1-1}'' = \frac{5kT}{2\eta_{20}}$$

Enfin :

$$a_{1-1} = - \frac{5(M_1 M_2)^{1/2}}{E} \frac{27kT}{20}$$

Les $g_{ij}(\sigma_{ij})$ sont les fonctions de distribution radiales.

Libowitz [96] a obtenu l'expression de g_{ij} dans l'approximation de Percus-Yevick [97] .

$$g_{12} = (\sigma_2 g_{11} + \sigma_1 g_{22}) \frac{1}{2\sigma_{12}} \quad (8-23)$$

$$g_{11} = \left\{ \left(1 + \frac{1}{2} \xi \right) + \frac{3}{2} \frac{\pi}{6} n_2 \sigma_2^2 (\sigma_1 - \sigma_2) \right\} (1 - \xi)^{-2} \quad (8-24)$$

avec une expression analogue pour g_{22} en permutant les indices 1 et 2.

$$\xi = b_{11}^* + b_{22}^* \quad (8-25)$$

avec
$$b_{ii}^* = \frac{\pi n_i \sigma_i^3}{6} \quad (8-26)$$

Sur la figure 46 nous avons porté l'excès de conductivité thermique $[\lambda(n_1, n_2) - \lambda_0(n_1, n_2)]_{n, T}$ en fonction de la composition du mélange à la température constante $T = 30^\circ\text{C}$ et à la densité constante $\rho = 5.10^3 \text{ mole m}^{-3}$ ($n \approx 30.10^{26} \text{ molécules.m}^{-3}$). (*)

Expérimentalement, cet excès de conductivité thermique passe par un minimum pour le mélange de composition 57,5 % He - 42,5 % Ar.

Si la théorie ne donne pas les valeurs de $[\lambda - \lambda_0]_{n, T}$ (Rappelons qu'elle a été développée pour un potentiel intermoléculaire théorique de sphères rigides), elle reproduit par contre le minimum présenté par la courbe expérimentale. La position de ce minimum correspond à celle observée.

III - Fluides denses

Les théories de Rice et Allnatt et de Allen et Cole sont applicables aux liquides. Cependant, les densités atteintes dans les gaz à haute pression, par exemple avec le xénon à 30°C et 950 bars, sont comparables à celles des liquides et ces théories devraient donc également s'appliquer dans de tels cas.

La théorie de Rice et Allnatt conduit à des expressions des coefficients de transport en principe calculables [99]. Mais ces expressions contiennent des termes, comme le coefficient de friction lié au coefficient de diffusion simple et la fonction de distribution radiale, pour lesquels il n'existe pas de données dans le domaine de notre étude. La détermination de ces

(*) Les densités ont été calculées à partir des données expérimentales de Blancett et al [98] .

quantités pouvant constituer par elles-mêmes un sujet original de recherche, il n'était pas possible de l'entreprendre dans le cadre de ce travail. Nous n'avons donc pu effectuer de comparaison avec les résultats de cette théorie.

Par contre, en application de la théorie développée par Allen et Cole, l'un de ces auteurs [100] a calculé les coefficients de conductibilité thermique λ des gaz rares. Les résultats sont présentés sous forme de courbes donnant λ en fonction de la température réduite à densité constante. Nous reproduisons à titre d'exemple (figure 47) celles correspondant au xénon. Les quelques valeurs expérimentales portées sur cette figure permettent de constater :

- qu'à la densité $n = 10^{28}$ molécules/m³, la conductivité thermique expérimentale croît avec la température, alors que dans ce domaine, la théorie prévoit une décroissance.
- que l'augmentation de λ avec la densité est en réalité plus importante que celle donnée par la théorie.
- que seul l'ordre de grandeur de la conductivité thermique est acceptable.

Dans ce domaine de densité, d'énormes progrès théoriques restent donc à accomplir. Ces premiers résultats sont cependant d'un intérêt particulier du fait qu'ils ont été obtenus sans qu'il soit nécessaire de faire appel à l'expérience pour ajuster des constantes; mais certaines approximations ont été faites. Il apparaît donc que la méthode d'approche utilisée par Allen et Cole mérite d'être approfondie.

CONCLUSION.

Les nouvelles valeurs expérimentales de la conductivité thermique de gaz d'intérêt théorique certain sont par elles-mêmes un apport non négligeable de ce travail.

Une première application des résultats des mesures a été de vérifier l'existence d'un principe des états correspondants pour ce coefficient de transport dans un large domaine de températures et de densités réduites.

Des comparaisons avec les théories statistiques, nous extrayons les conclusions qui suivent :

- La solution de Chapman Enskog à l'équation de Boltzmann et l'utilisation du potentiel intermoléculaire 6-12 de Lennard-Jones conduisent à une prédiction correcte de la conductivité thermique du gaz monoatomique dilué, tant pour les gaz purs que pour les mélanges de gaz.

- Si les efforts théoriques actuels parviennent à établir définitivement l'existence d'un terme logarithmique dans le développement de la conductivité thermique en fonction de la densité dans le domaine modérément dense, il n'y aura pas contradiction avec l'expérience. Cependant, d'un point de vue pratique, la dépendance en densité de la conductivité thermique peut très bien être représentée par simple développement en puissance de la densité.

Les valeurs du deuxième coefficient du viriel (correspondant à l'effet initial de la densité sur la conductivité thermique), indépendantes de la température dans un large domaine de températures, ne sont prévues par la théorie de sphères rigides d'Enskog qu'à haute température ($T^* > 10$). Pour ce même coefficient, la théorie de Hirschfelder et Stogryn basée sur l'existence dans le fluide comprimé de monomères et de dimères, donne des résultats en bon accord avec l'expérience aux températures réduites inférieures à 10.

Les développements théoriques récents de Allen et Cole sur les propriétés de transport dans les liquides applicables aux gaz à haute densité ne donnent que l'ordre de grandeur du coefficient de conductibilité thermique. La complexité du problème abordé est telle que les résultats de cette théorie peuvent cependant être considérés comme encourageants.

Rappelons enfin que, pour les raisons signalées au paragraphe III du dernier chapitre de ce mémoire, nous n'avons pu comparer nos résultats expérimentaux aux prévisions de la théorie de Rice et Allnatt. Il serait intéressant de déterminer expérimentalement le coefficient de friction (diffusion simple) ainsi que la fonction de distribution radiale (diffusion des neutrons) dans les domaines de température et de densité appropriées afin de pouvoir exploiter quantitativement cette théorie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) LE NEINDRE B.
Thèse 1969.
- 2) JOHANNIN P.
Journal de Recherches, CNRS. 43, 116 (1958).
- 3) MICHELS A., SENIGERS J.V., VAN DE KLUNERT L.J.M.
Physica 29, 149 (1963)
- 4) MICHELS A., SENIGERS J.V., VAN der GULIK P.S.
Physica 28, 1201 (1962)
- 5) JEPSON W.B., ROWLINSON J.S.
J. Chem. Phys. 23, 1599 (1955)
- 6) JOHANNIN P., WILSON M. Jr., VODAR B.
Second Symposium on Thermophysical Properties
ASME, Academic Press 418 (1962)
- 7) LE NEINDRE B., JOHANNIN P., VODAR B.
Comptes Rendus Acad. Sc. 258, 3277 (1964).
- 8) LE NEINDRE B., JOHANNIN P., VODAR, B.
C.R. Acad. Sc. 260, 67 (1965).
- 9) AUMONT R.
Rev. générale d'Electricité 54, 175 (1950).
- 10) KRAUSSOLD H.
Forsch Gebiete Ingenieurw 5 B, 186 (1934).
- 11) KENNARD E.M.
Théorie cinétique des gaz.
Mc Graw Hill Book Co, NY. (1938).
- 12) ROTHMANN A.J.
Thermal Conductivity of Gases at high Temperatures
United States Atomic, Energy Commission (1954).
- 13) VARGAPTIK N.B., ZIMINA N.Kh.
Atomnaya Energetija, 19, 300 (1965).
- 14) DYMOND J.H., SMITH E.B.
Clarendon Press. Oxford (1969).

- 15) LE NEINDRE B., TUFEU R., BURY P., JOHANNIN P., VODAR B.
8è Conf. sur la conductivité thermique T.P.R.C.
Purdue Lafayette, Indiana (1968).
- 16) BRAIN T.J.S.
Inst. J. Heat Mass Transfer, 10, 737 (1967).
- 17) CHEUNG.H.
Rapport UCRL 8230, Université de Californie (1958).
- 18) GHAMBHIR R.S., SAXENA S.C.
Molecular Physics, 11, 233 (1966).
- 19) KANNULUIK W.G., CARMAN E.H.
Proc. Phys. Soc. London 65 B, 701 (1962).
- 20) KEYES F.G.
Trans. of ASME, 76, 809 (1954).
- 21) KEYES F.G., VINES R.G.
Trans. ASME Journal Heat Transfer, 87 C, 177, (1965).
- 22) ROTHMANN A.J., BROMLEY L.A.
Ind and Engng.Chem., 47, 899 (1955).
- 23) VINES R.G.
Trans. of ASME, Journ. of Heat Transfer, 82, 48 (1960).
- 24) ZAITSEVA L.S.
Zh. Tekh. Fiz., 29, 497 (1959).
- 25) HANLEY H.J.M.
Techn. Note n° 333 (1966).
- 26) VASSERMAN A.A., KAZAVCHINSKII I.Z., RABINOVITCH V.A.
Propriétés thermophysiques de l'air et de ses composants.
Editions Sciences, Moscou (1966).
- 27) TSEDERBERG N.V., POPOV V.N., MOROSOVA N.A.
Teploenergetika, 7, 82 (1960)
- 28) HO C.Y., LEIDENFROST W.
Int. J. Heat Mass Transfer (à paraître).
- 29) WIEBE R., GADDY V.L., HEINS C. Jr.
J. Am. Chem. Soc., 53, 1721 (1931).
- 30) Mc CARTY R.D.
NBS Report 976 (1970).

- 31) TSEDERBERG NV, POPOV V.N, MOROSOVA
Propriétés thermophysiques de l'Hélium, G.E.I., Moscou
(1961)
- 32) TSEDERBERG N.V., POPOV V.N.
Teploenergetika, 5, 61 (1958).
- 33) MICHELS A., WASSENAAR T., LOUWERSE P.
Physica 26, 539 (1960).
- 34) MICHELS A., WASSENAAR T., WOLKERS G.J.
Physica, 31, 237 (1965).
- 35) SENGERS J.V., BOLK W.T., STIGTER C.J.
Physica 30, 1018 (1964).
- 36) KEYES F.G.
Trans of ASME, 77, 1395 (1955).
- 37) HANLEY H.J.M., CHILDS G.E.
Nat. Bur. St., Techn. Note n° 352 (1967).
- 38) TRAPPENIERS N.J., WASSENAAR T., WOLKERS G.J.
Physica 32, 1503 (1966).
- 39) MICHELS A., WASSENAAR T., LOUWERSE P.
Physica 20, 99 (1954).
- 40) UBISH H.,
Arkiv Fysik, 16, 93 (1959).
- 41) GRAY P., WRIGHT P.G.
Proc. of the Roy Soc., 263, 161 (1961).
- 42) BROKAW R.S.
J. Chem. Phys., 31, 571 (1959).
- 43) ECKERT E.R.G., IBELE W.E., IRVINE Jr. T.F.
Am. Soc. of Mech. Eng. Therm. and Transf. Prop of
Gases, Liquids on Solids, p. 295 (1958).
- 44) BURGE H.L., RIBINSON L.B.
J. Chem. Phys., 39, 51 (1963).
- 45) MASON E.A., UBISH H.
Physics of Fluids, 3, p. 355 (1960).
- 46) VAN DAEL W., CAUWENBERGH H.
Physica 40, 173 (1968).

- 47) PERRY J.M.
Chem. Engineer's Handbook, Mc Graw Hill, 3rd Ed.
p.93 (1950).
- 48) MICHELS A., WOUTERS H.
Physica 8, 923 (1941).
- 49) NICHOLSON G.A., SCHNEIDER W.G.
Can. J. Chem. Phys., 33, 589 (1955).
- 50) WHALLEY E., SCHNEIDER W.G.
J. Chem. Phys., 23, 1644 (1955).
- 51) TRAPPENIERS N.J., BOTZEN A., VANDEN BERG H.R., VAN OOSTEN J.
Physica 30, 985 (1964).
- 52) IRVING J.M., KIRKWOOD J.G.
J. Chem. Phys., 18, 17 (1950).
- 53) BOLTZMANN
Proc. Amsterdam, 403 (1899).
- 54) CHAPMAN S., ENSKOG D.
Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser A, 216 (1916),
et Kinetische Theorie der gase, Upsala (1917).
- 55) DE GROOT S.R., MAZUR P.
Non Equilibrium Therm. North Holland Amsterdam (1963).
- 56) ENSKOG D.
Kgl. Svenska Vetenskapsakad, Handl, 4, 63 (1922).
- 57) THORNE H.M.
Cit   dans "The Mathematical Theory of Non Uniform
gases", Cambridge University Press (1953).
- 58) BOGOLIUBOV N.N.
Problemy Dinamicheskoi Teori u Statisticheskoi Fiziki
Technical Press, Moscou (1946).
- 59) BOGOLIUBOV N.N.
J. Phys. USSR., 10, 250 (1946).
- 60) CHOH S.T.
Dissertation, University of Michigan (1958).
- 61) SENGERS J.V.
Boulder Lectures in theoretical Physics, Vol. IX,
W. . BRITTIN col. Gordon and Breach, New-York,
p. 335 (1967).

- 62) COHEN E.G.D.
Physica 28, 1026, 1045 et 1060 (1962).
- 63) COHEN E.G.D., DORFMAN R.
Phys. Letters 16, 124 (1965).
- 64) WEINSTOCK J.
Phys. Rev., 140, A 460 (1965).
- 65) KAWASAKI K., OPPENHEIM I.
Phys. Rev., 139, A, 1763 (1965).
- 66) FRIEMAN E.A., GOLDMAN R.
Bull. Am. Phys. Soc., 10, 531 (1965).
- 67) HOFFMAN D.K., CURTISS C.F.
Phys. of Fluids, 7, 1887 (1964).
- 68) BENNETT D.E., CURTISS C.F.,
J. Chem. Phys., 51, 2811 (1969).
- 69) RICE S.A., ALLNATT A.R.
J. Chem. Phys., 34, 2144 (1961), 34, 2156 (1961).
- 70) PRIGOGINE J.
Non Equilibrium statistical Mechanics,
Interscience Publishers Ins. New-York (1962).
- 71) ALLEN P.M., COLE G.M.A.
Molecular Physics, 15, 557 (1968), 15, 549 (1968),
14, 413 (1968).
- 72) ONSAGER L.
Phys. Rev., 37, 405 (1931).
- 73) KUBO R., YOKOTA M., NAKAJIMA S.
J. Phys. Soc. Japon, 12, 1203 (1957).
- 74) ERNST M.H., DORFMAN J.R., COHEN E.G.D.
Phys. 31, 493 (1965).
- 75) FUJITA S.
J. Math. Phys., 3, 368 (1962).
- 76) STOGRYN D.E., HIRSCHFELDER J.O.
J. Chem. Phys., 31, 1531 (1959) et 33, 942 (1960).
- 77) KIM S.K., FLYNN G.P., ROSS J.
J. Chem. Phys., 43, 4166 (1965).

- 78) HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.J., BIRD R.B.
Molecular Theory of Gases and Liquids, p. 1126,
Wiley, New-York, ed. 2 (1964).
- 79) VASILESCO V.
Thèse Paris (1940).
- 80) TRAUTZ M., HEBERLING R.
An. Phys. 20, 118 (1934).
- 81) TRAUTZ M., BINKELE H.E.
An. Phys., 5, 561 (1930).
- 82) TRAUTZ M., ZINK R.
An. Physik, 7, 427 (1930).
- 83) KESTIN J., LEIDENFROST W.
Physico, 25, 1033 (1959).
- 84) DI PIPPO R., KESTIN J.
Proceeding of the Fourth Symposium in Thermophysical
Properties. J.R. Moszynski ed. ASME., N.Y. 304 (1966).
- 85) HIRSFELDER J.O., CURTISS C.F., BIRD R.B.
Molecular Theory of Liquids, J. Wiley et Sons,
N.Y. , p. 534, ed. 2 (1964).
- 86) WASSILJEVA A.
Physik ., 5, 737 (1904)
- 87) CHEUNG H., BROMLEY L.A., WILKE C.R.
AICHE J. , 8, 221 (1962).
- 88) LINDSAY A.L., BROMLEY L.A.,
Ind. Eng. Chem., 42, 1508 (1950).
- 89) SAXENA S.C., GAMBHIR R.S.
Ind. J. of Pure and Applied Physics, 1, 318 (1963).
- 90) HANLEY H.J.M., Mc CARTY R.D., JENGERS J.V.
J. Chem. Phys., 50, 857 (1968).
- 91) KESTIN J., PAYKOB E., SENGERS J.V.
"On the density expansion for viscosity in gases".
Physicâ, à paraître.
- 92) SNIDER R.F., CURTISS C.F.
Phys. of Fluids, 3, 903 (1960).

- 93) HOFFMAN D.K., CURTISS C.F.
Phys. of Fluids, 8, 890 (1965).
- 94) SNIDER R.F., Mc COURT F.R.
Phys. of Fluids, 6, 1020 (1963).
- 95) MALBRUNOT P.
Thèse (1970).
- 96) LEBOWITZ J.L.
Phys. Rev., 133, 895 (1964).
- 97) ROWLINSON J.S.
Rep. Prog. Phys., 28, 169 (1965).
- 98) BLANCETT A.L., HALL H.R., CANFIELD F.B.
Physica 47, 75 (1970).
- 99) IKENBERRY C.D., RICE S.A.,
J. Chem. Phys., 39, 1561 (1963).
- 100) ALLEN P.M.
Molecular Physics, 18, 349 (1970).

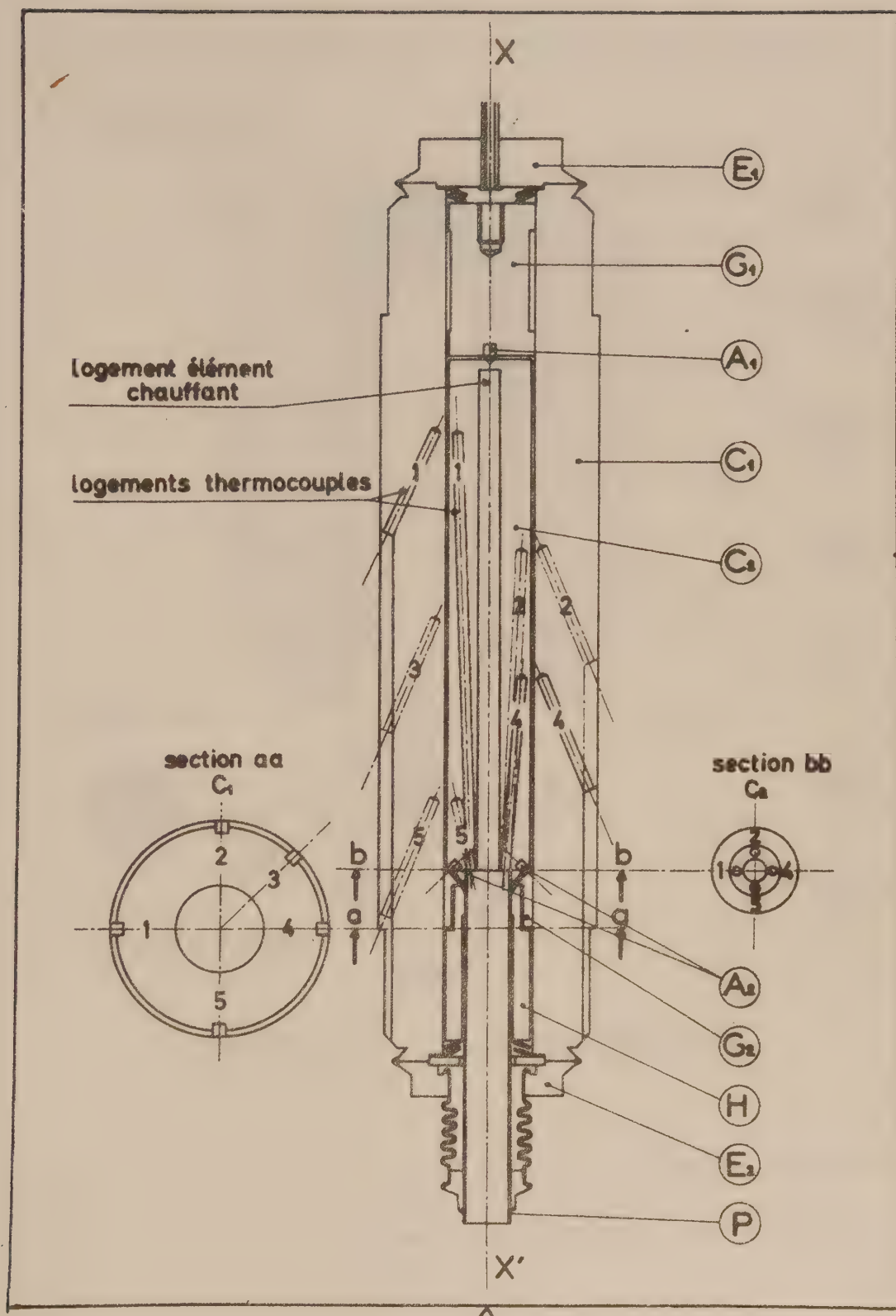


Fig. 1 - Cellule de mesure

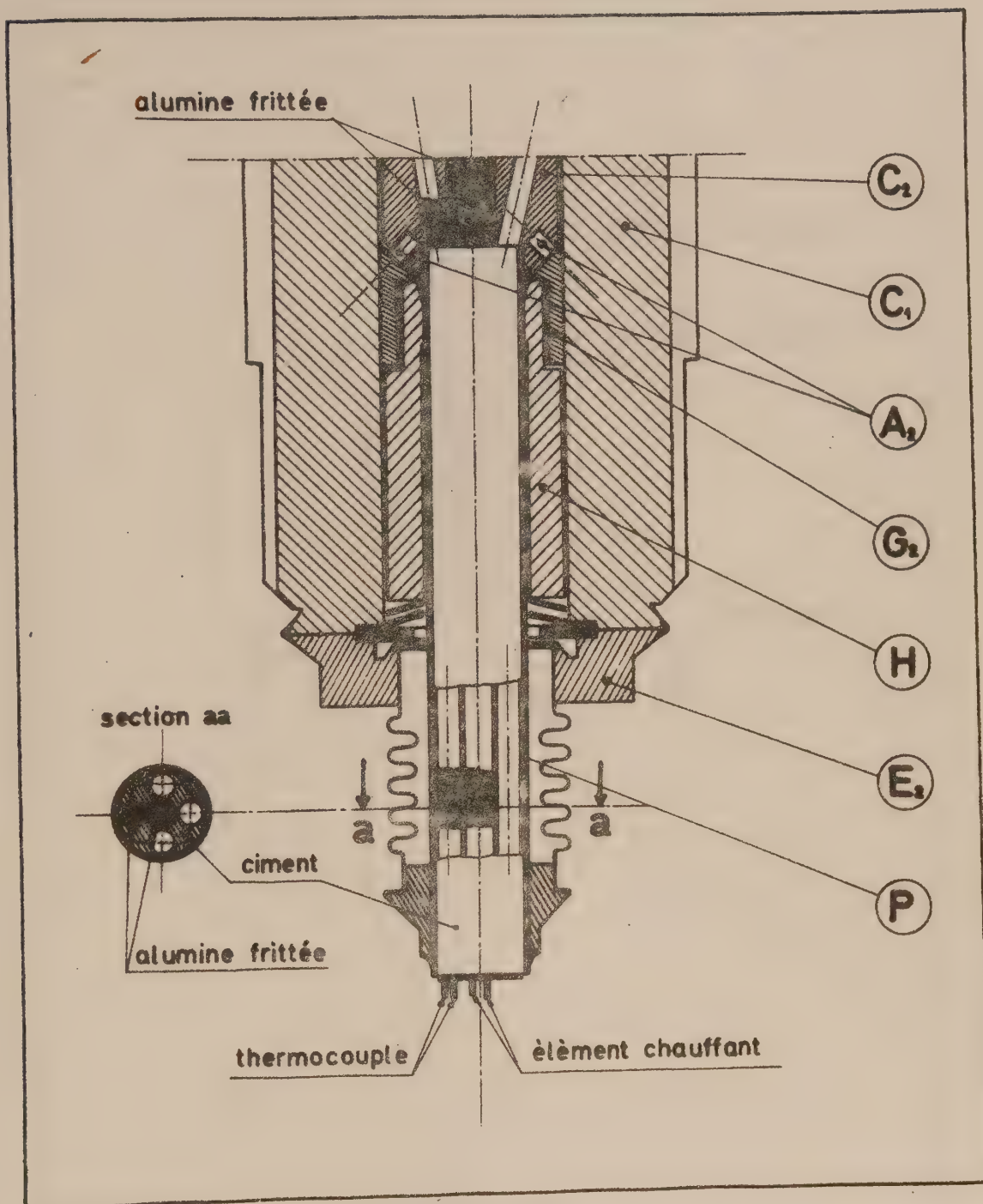


Fig. 2 - Détail de la partie inférieure de la cellule.

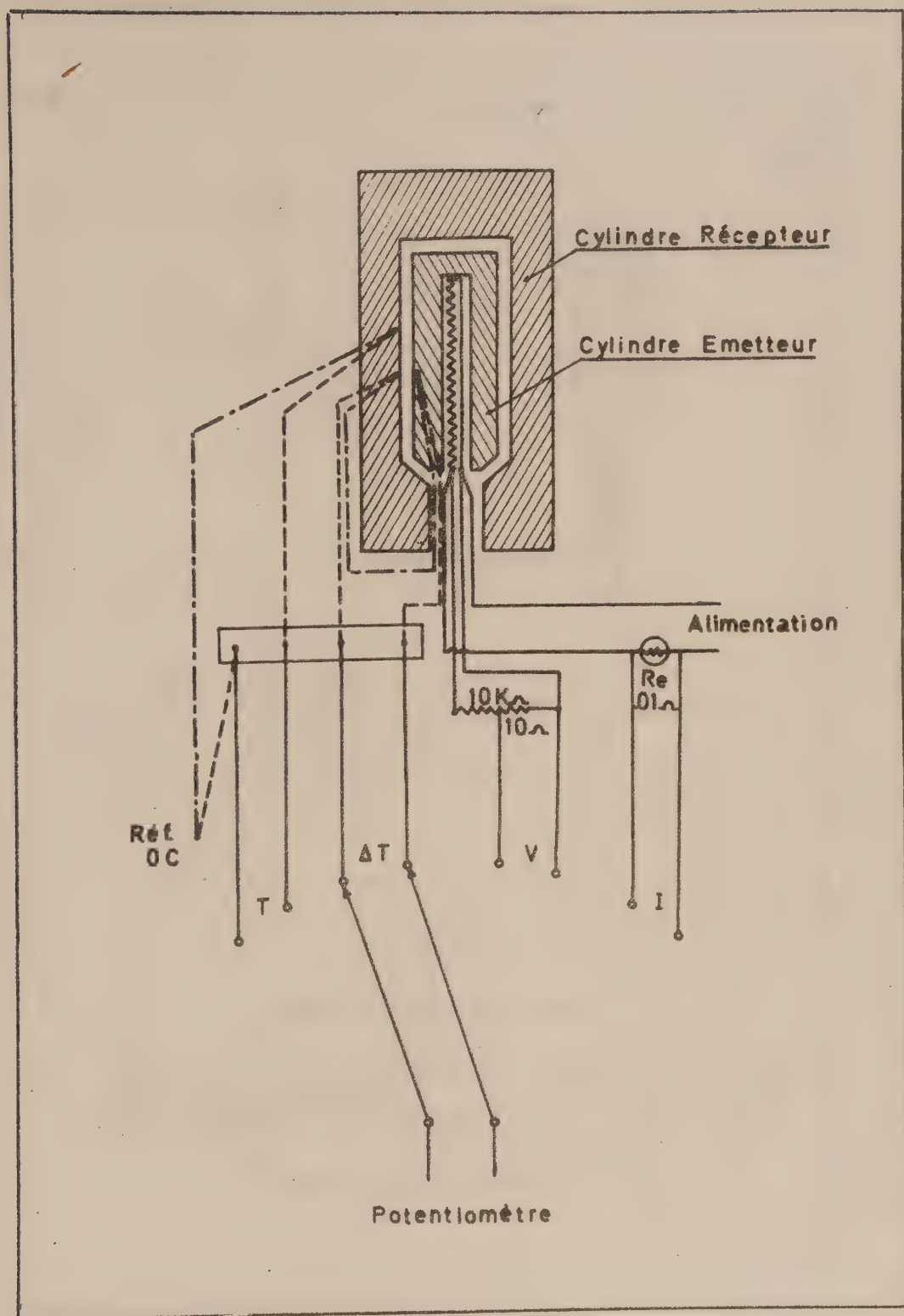


Fig. 3 - Schéma du circuit de mesure.

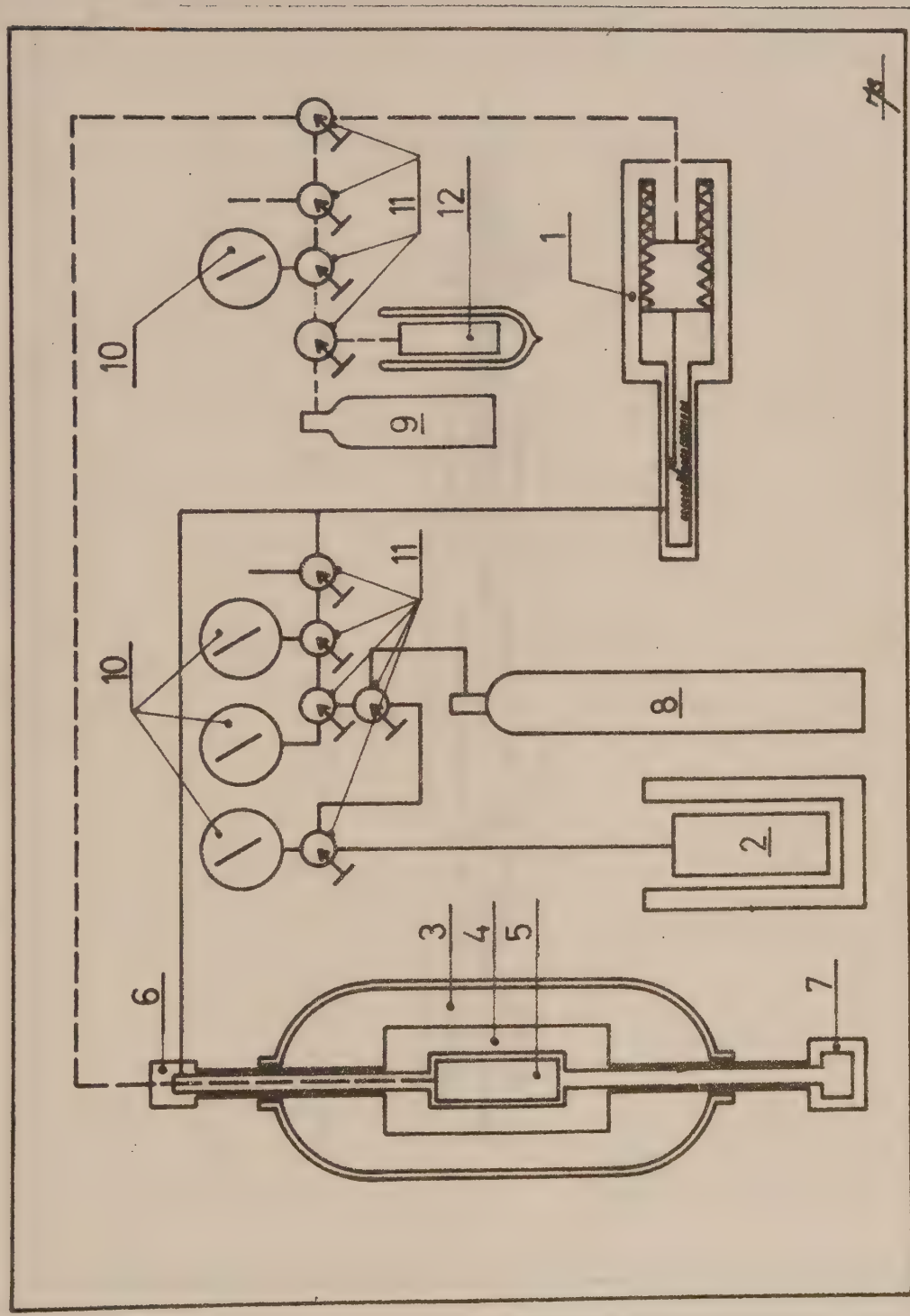


Fig. 4 - Schéma de l'installation haute pression
 ——— circuit gaz compresseur - - - - - circuit gaz étudié

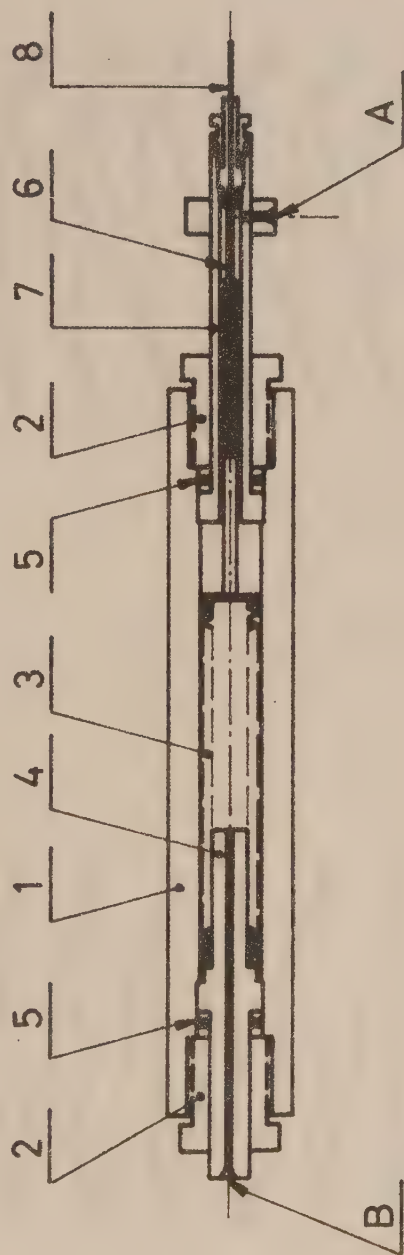


Fig. 5 - Séparateur-compresseur
 A : gaz compresseur B : gaz étudié

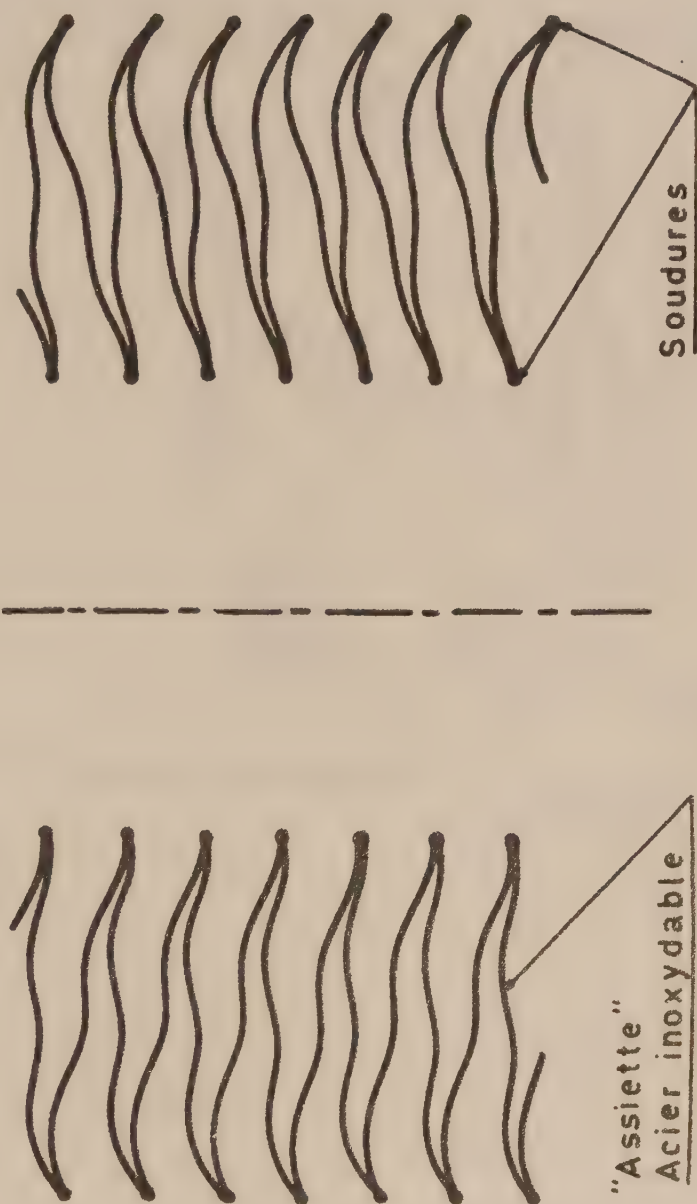


Fig. 6 - Coupe du "soufflet" utilisé pour la réalisation du compresseur-séparateur.

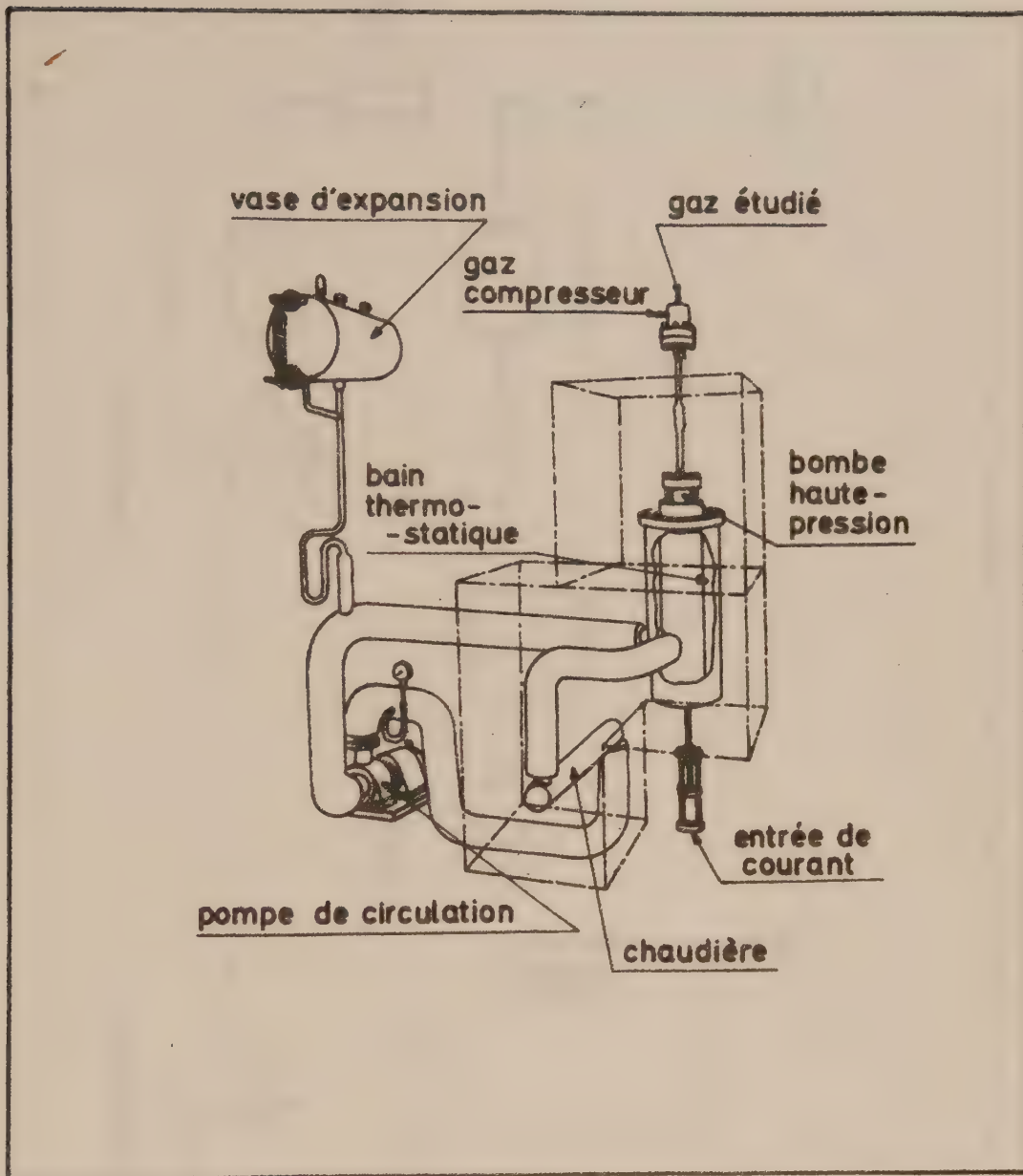


Fig. 7 - Thermostat

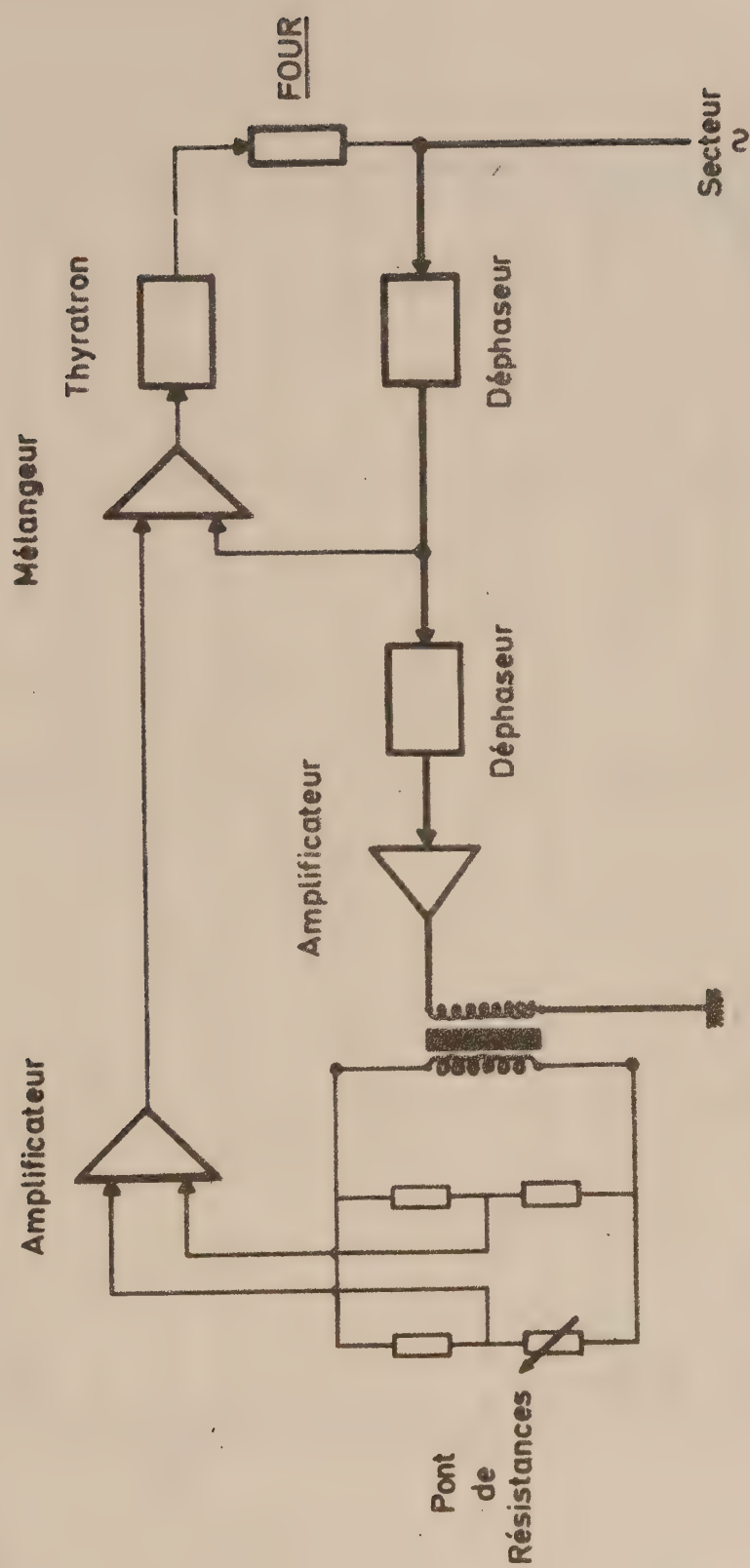


Fig. 8 - Schéma fonctionnel du régulateur de température

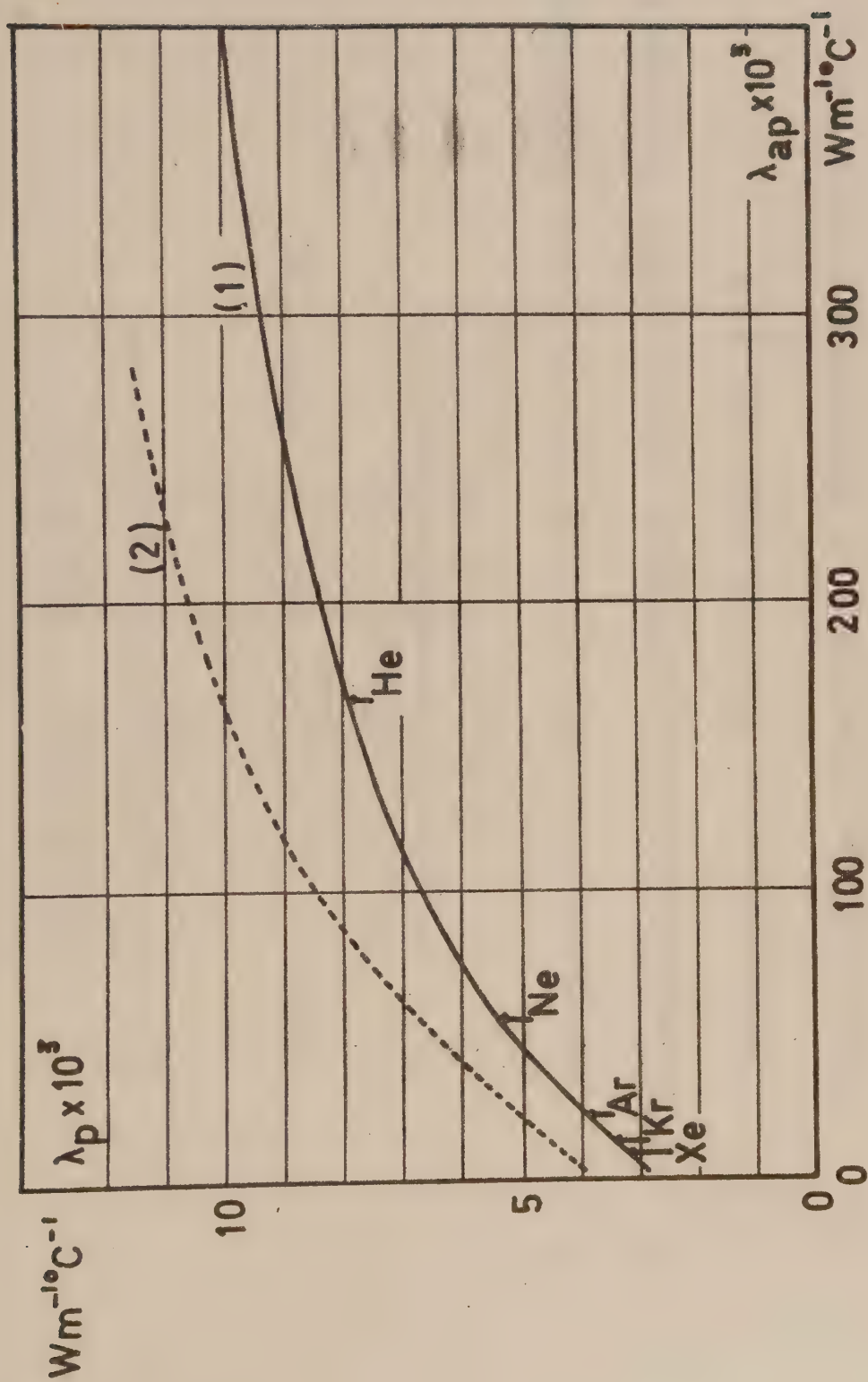
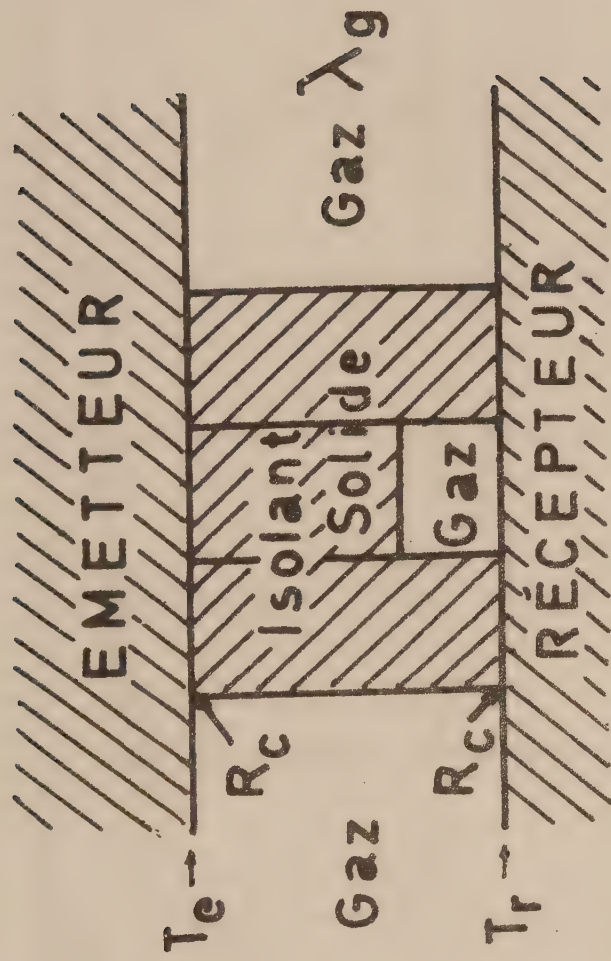


Fig. 9 - Conductivité thermique parallèle par les solides.



- T_e : Température de surface du cylindre émetteur
 T_r : Température de surface du cylindre récepteur
 λ_g : Conductivité thermique du gaz
 R_c : Résistance thermique de contact solide-solide

Fig. 10 - Modèle équivalent utilisé pour établir la forme analytique de la conductivité thermique parallèle par les solides.

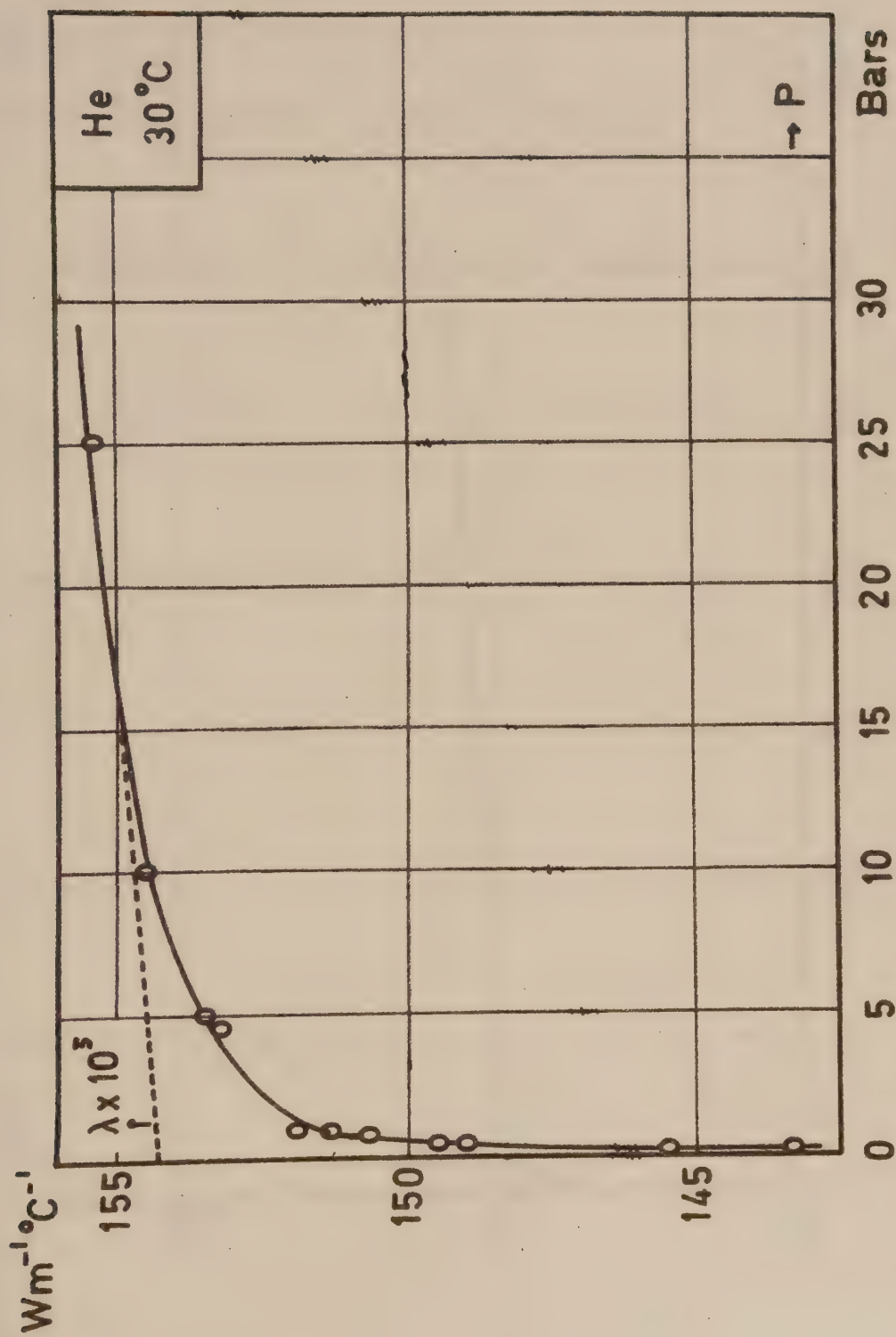


Fig. 11 - Hélium à 30 C : Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression pour des pressions inférieures à 25 bars.

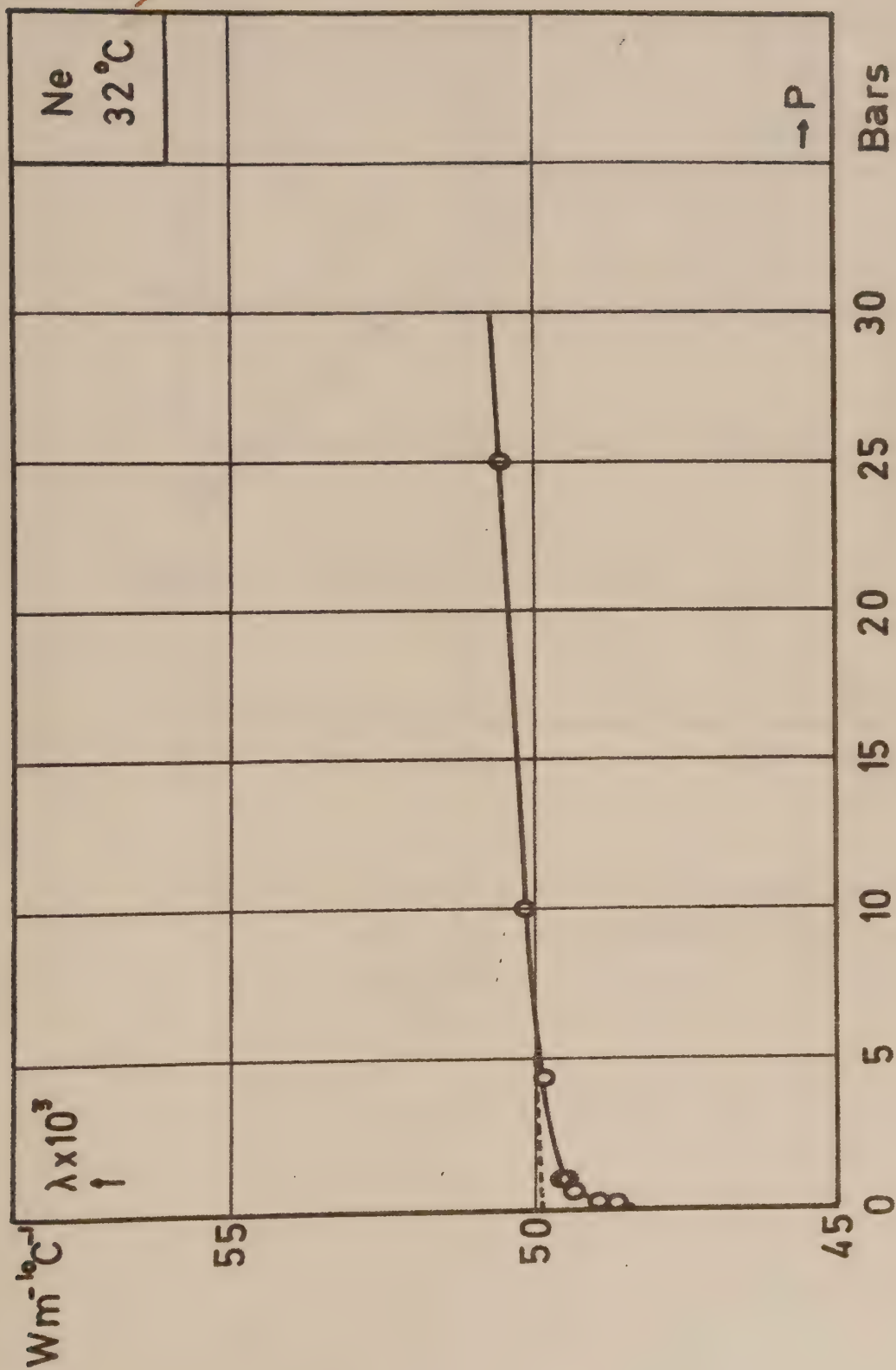


Fig. 12 - Néon à 32°C : Variation de la conductivité thermique avec la pression aux pressions inférieures à 25 bars.

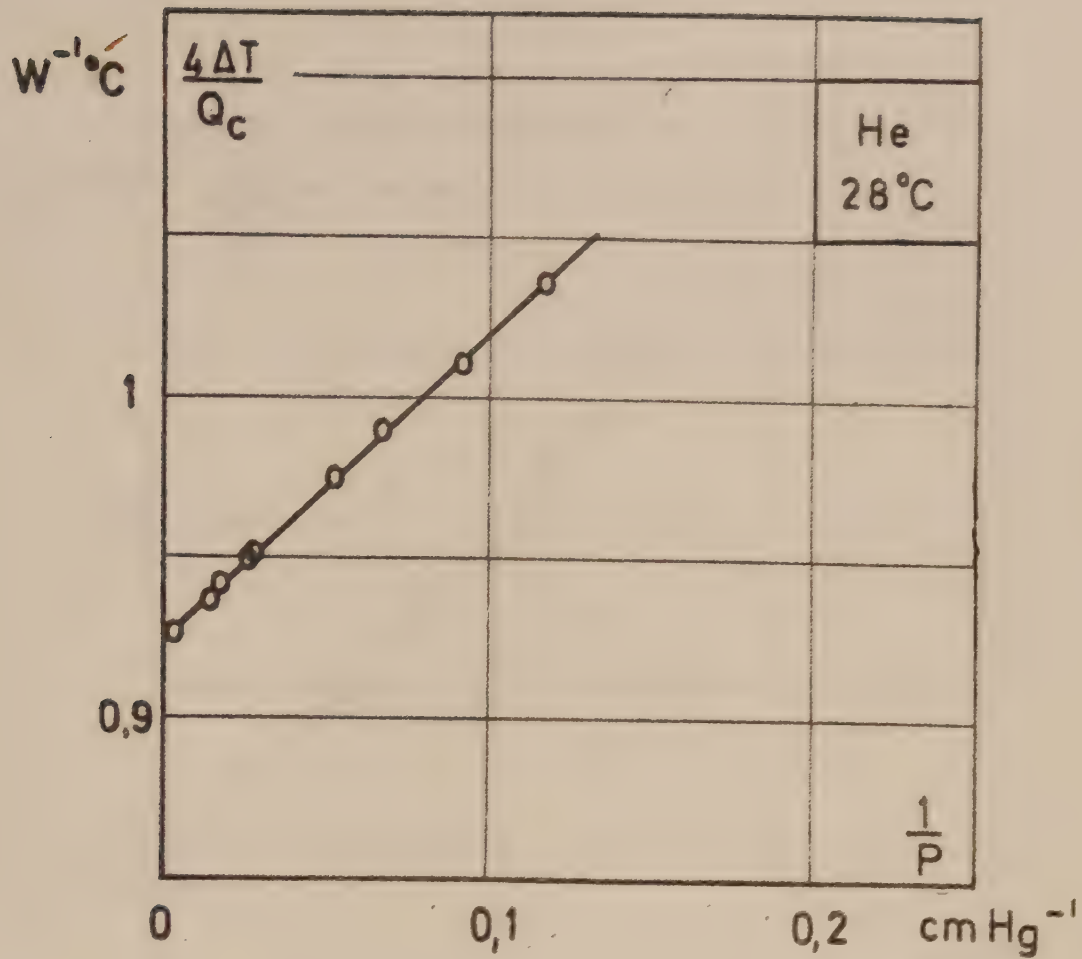


Fig. 13 - Hélium à 28 C : Variation linéaire de $\frac{\Delta T}{Q_c}$ en fonction de $\frac{1}{P}$ aux pressions inférieures à la pression atmosphérique.

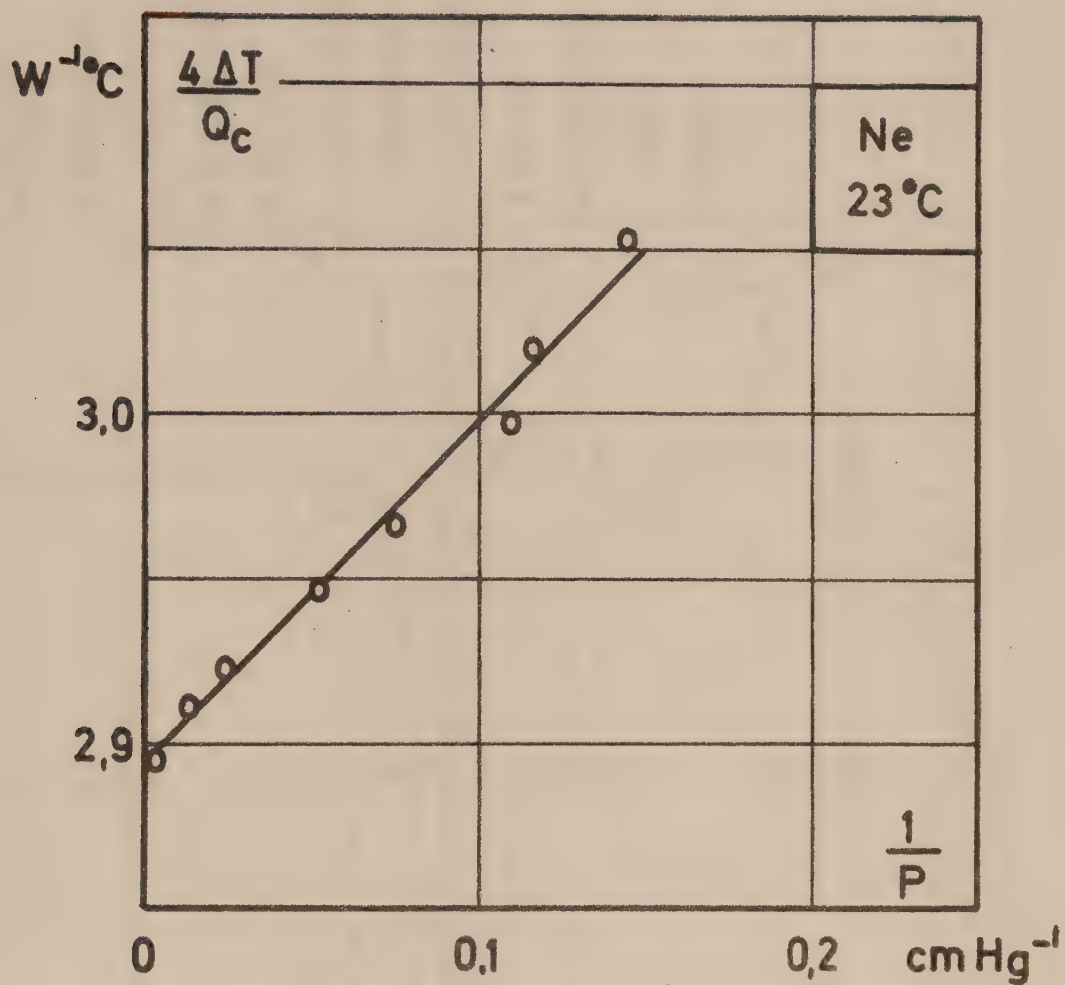


Fig. 14 - Néon à 23 C : Variation linéaire de $\frac{\Delta T}{Q_c}$ en fonction de l'inverse de la pression aux pressions inférieures à la pression atmosphérique.

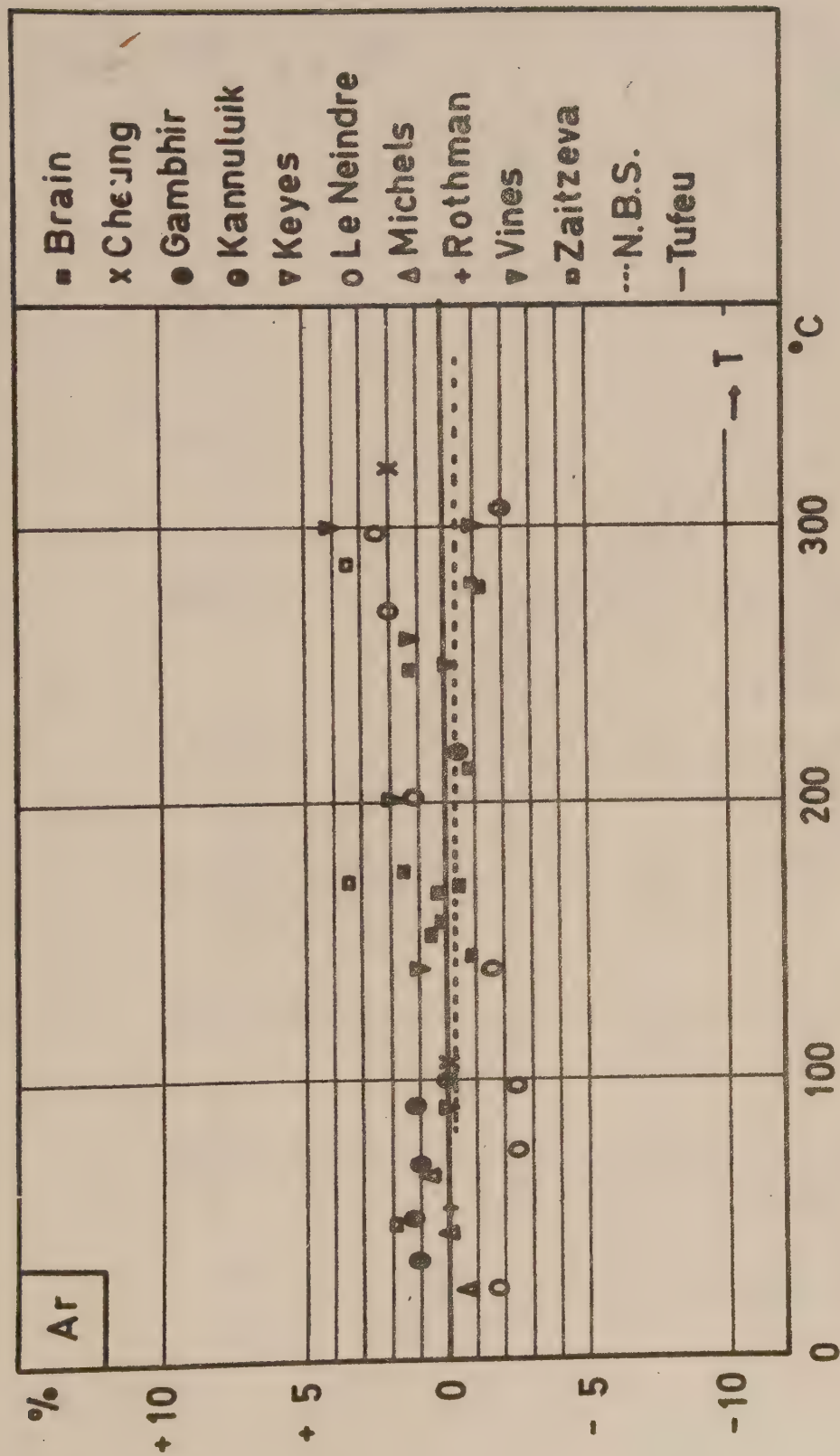


Fig. 15 - Conductivité thermique de l'argon à la pression atmosphérique en fonction de la température. Ecart entre les valeurs mesurées par différents auteurs.

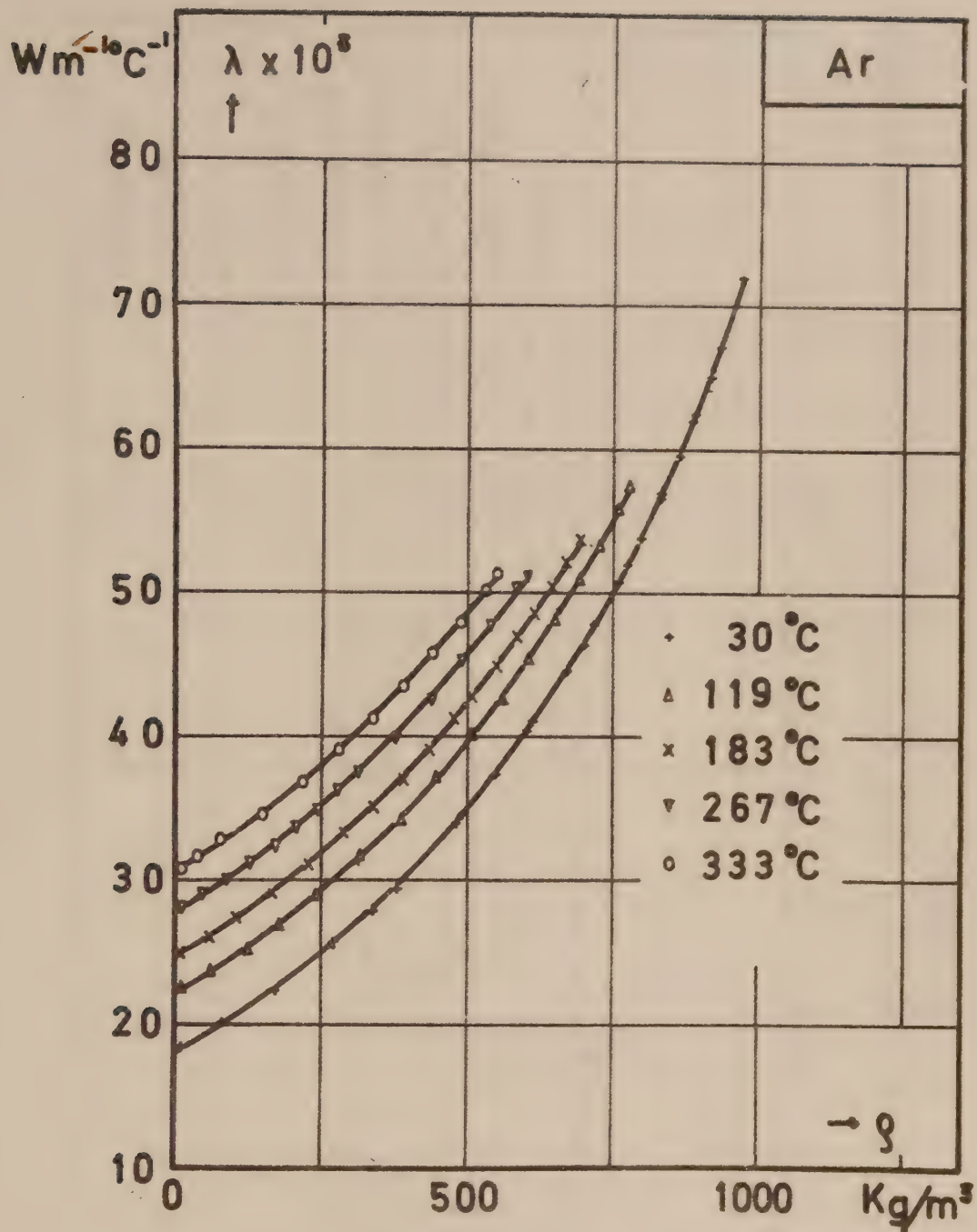


Fig. 16 - Isothermes de la conductivité thermique de l'argon en fonction de la densité.

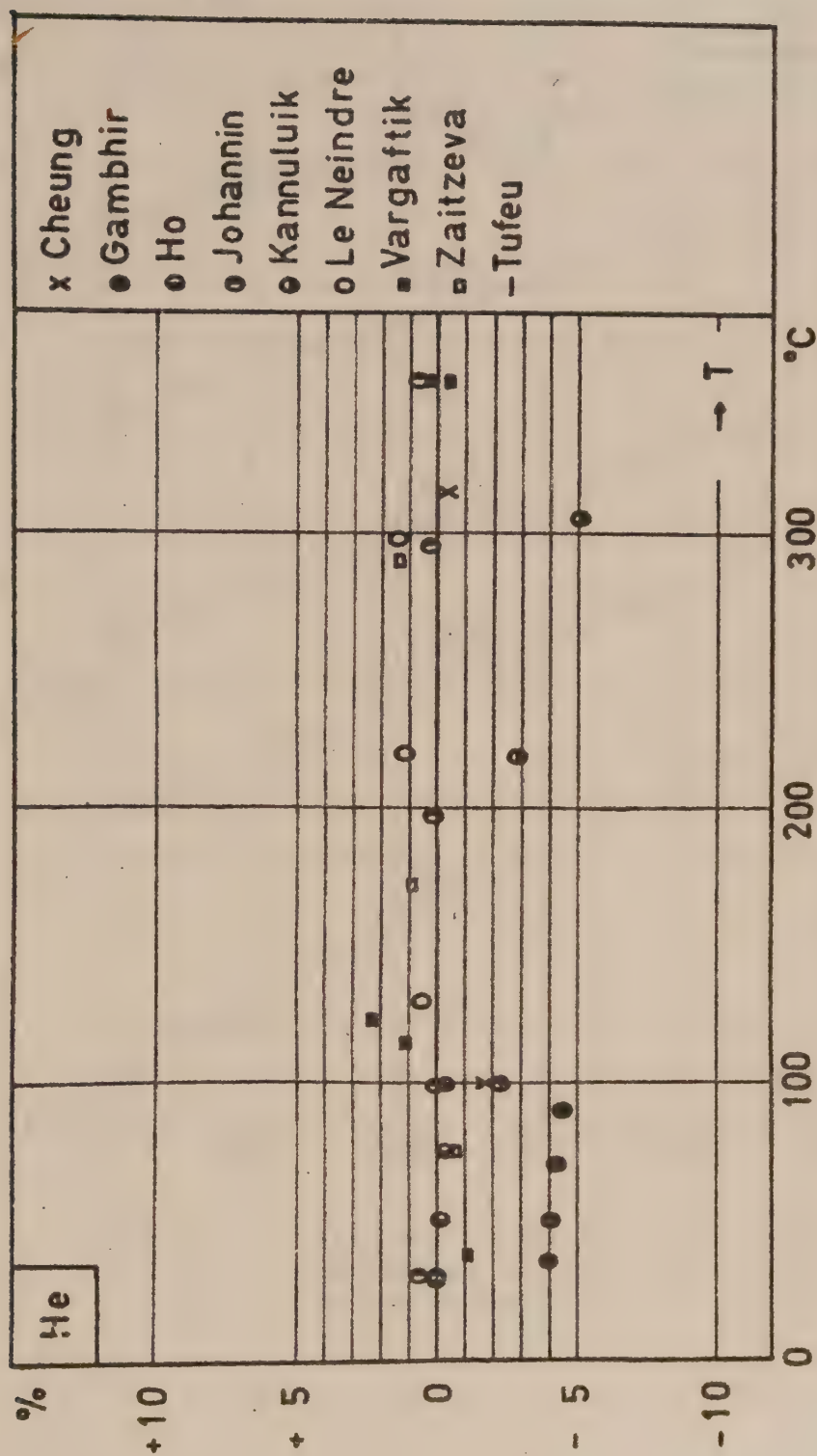


Fig. 17 - Conductivité thermique de l'hélium à la pression atmosphérique
Ecart entre les valeurs déterminées par différents auteurs
et nos données.

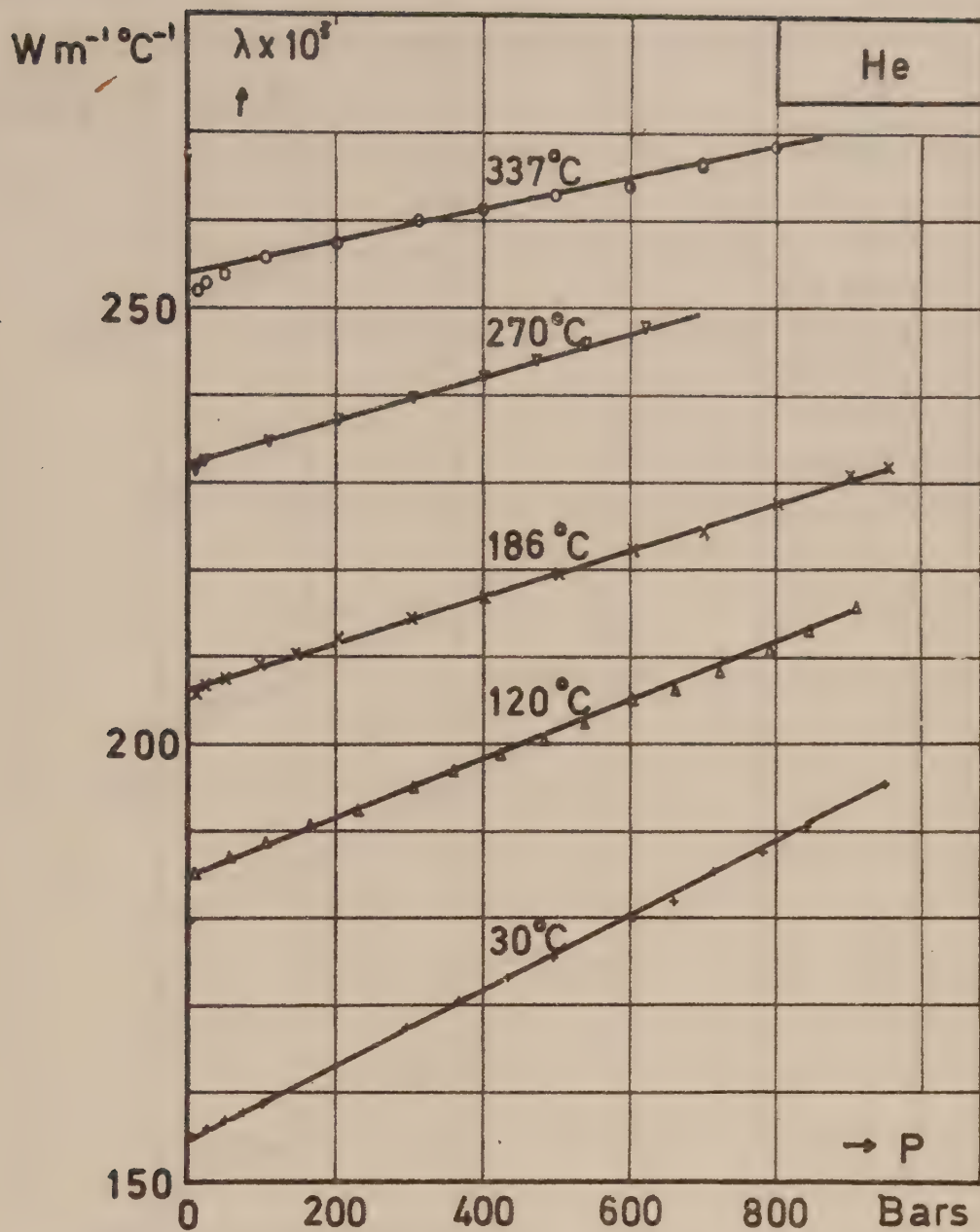


Fig. 18 - Isothermes de la conductivité thermique de l'hélium en fonction de la pression.

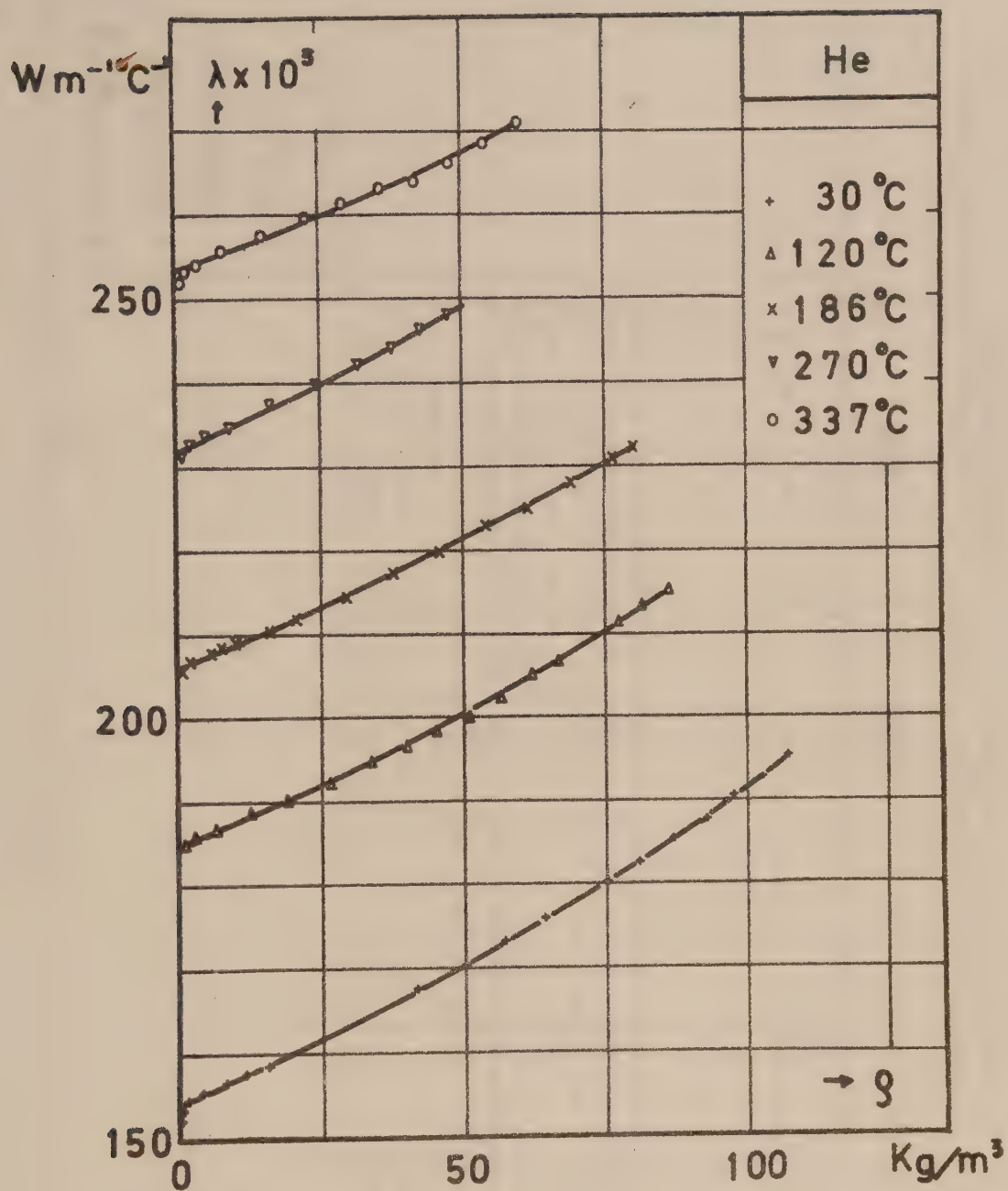


Fig. 19 - Isothermes de la conductivité thermique de l'hélium en fonction de la densité.

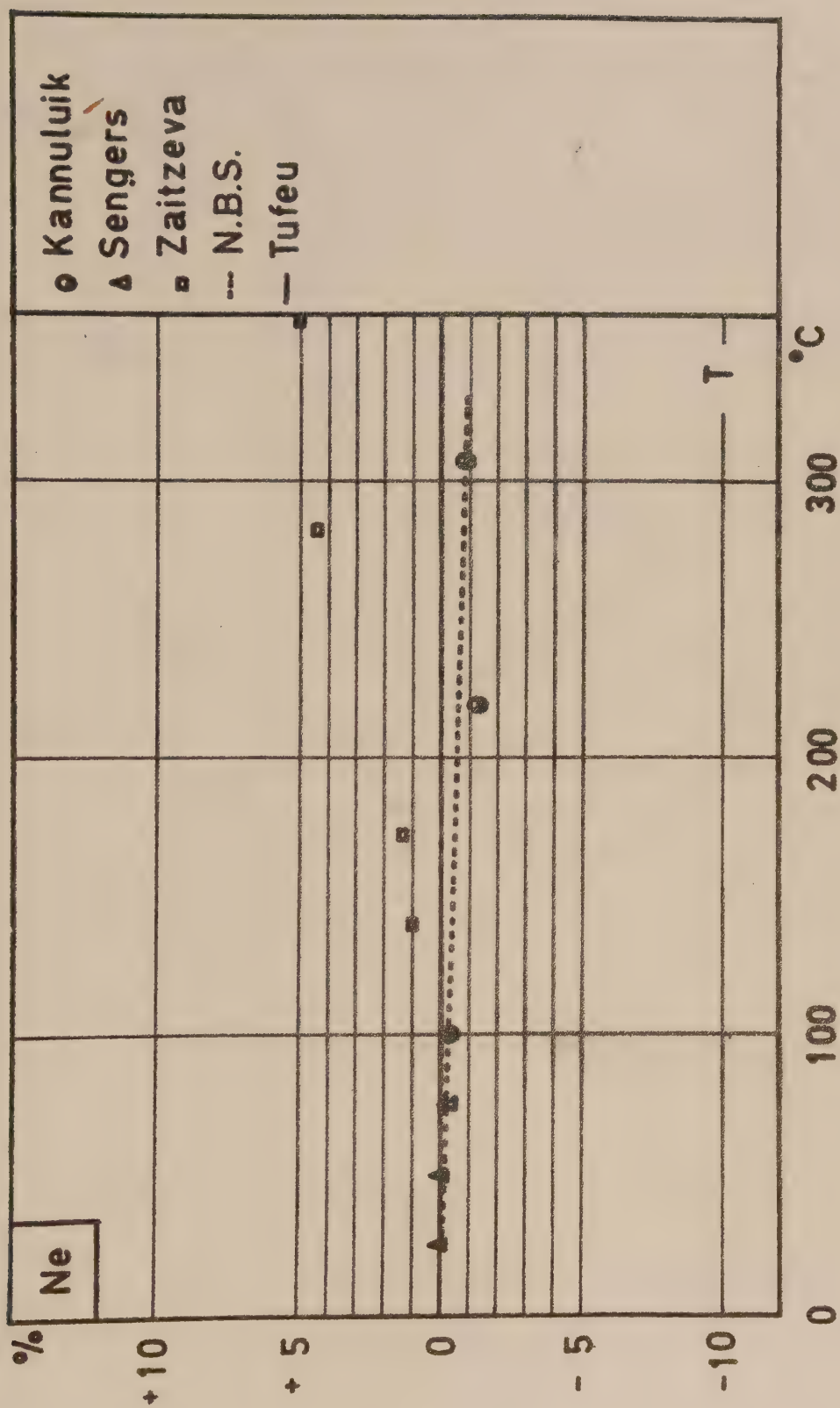


Fig. 20 - Conductivité thermique du néon à la pression atmosphérique.
Ecart avec les données de différents auteurs.

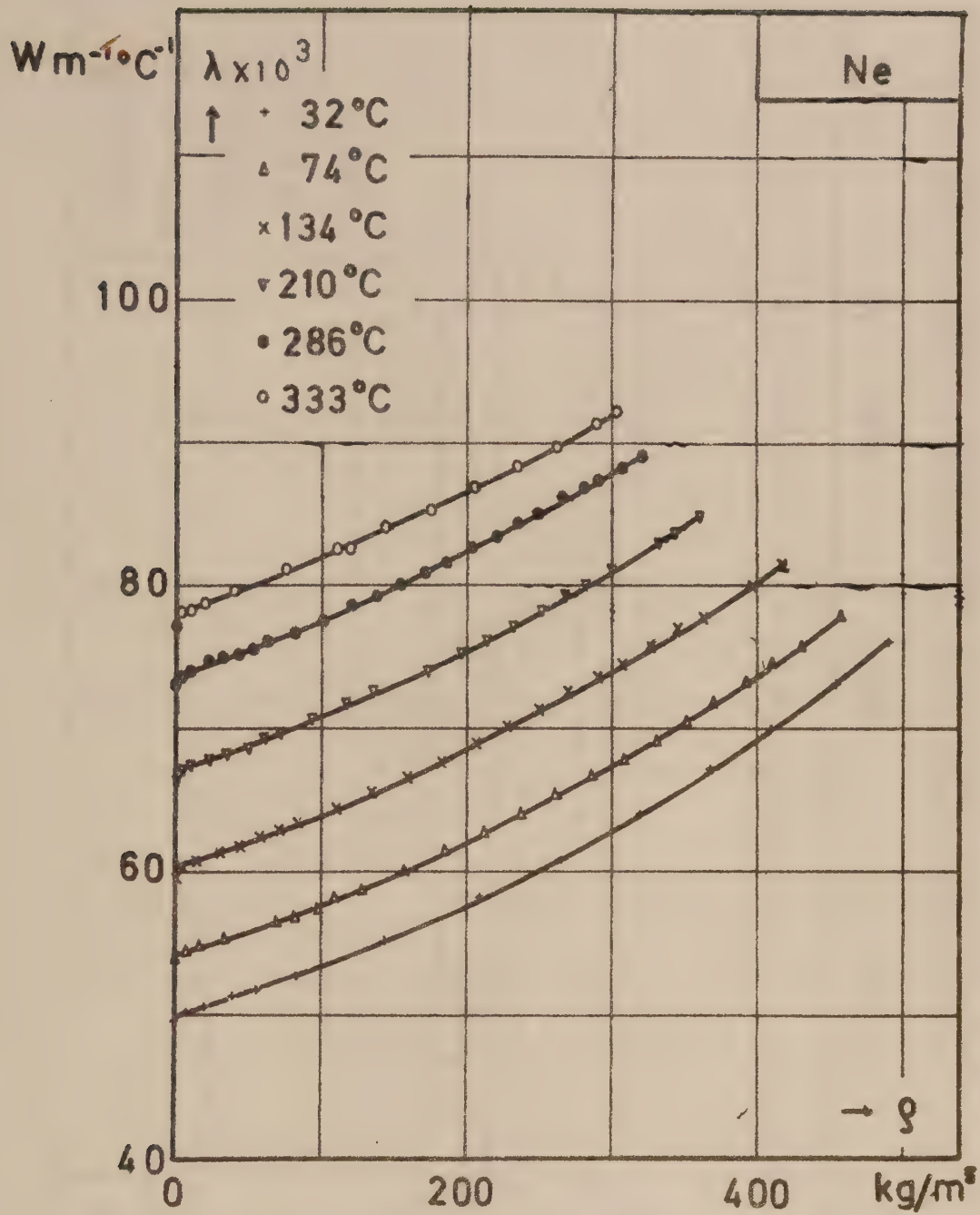


Fig. 21 - Isothermes de la conductivité thermique du néon en fonction de la densité.

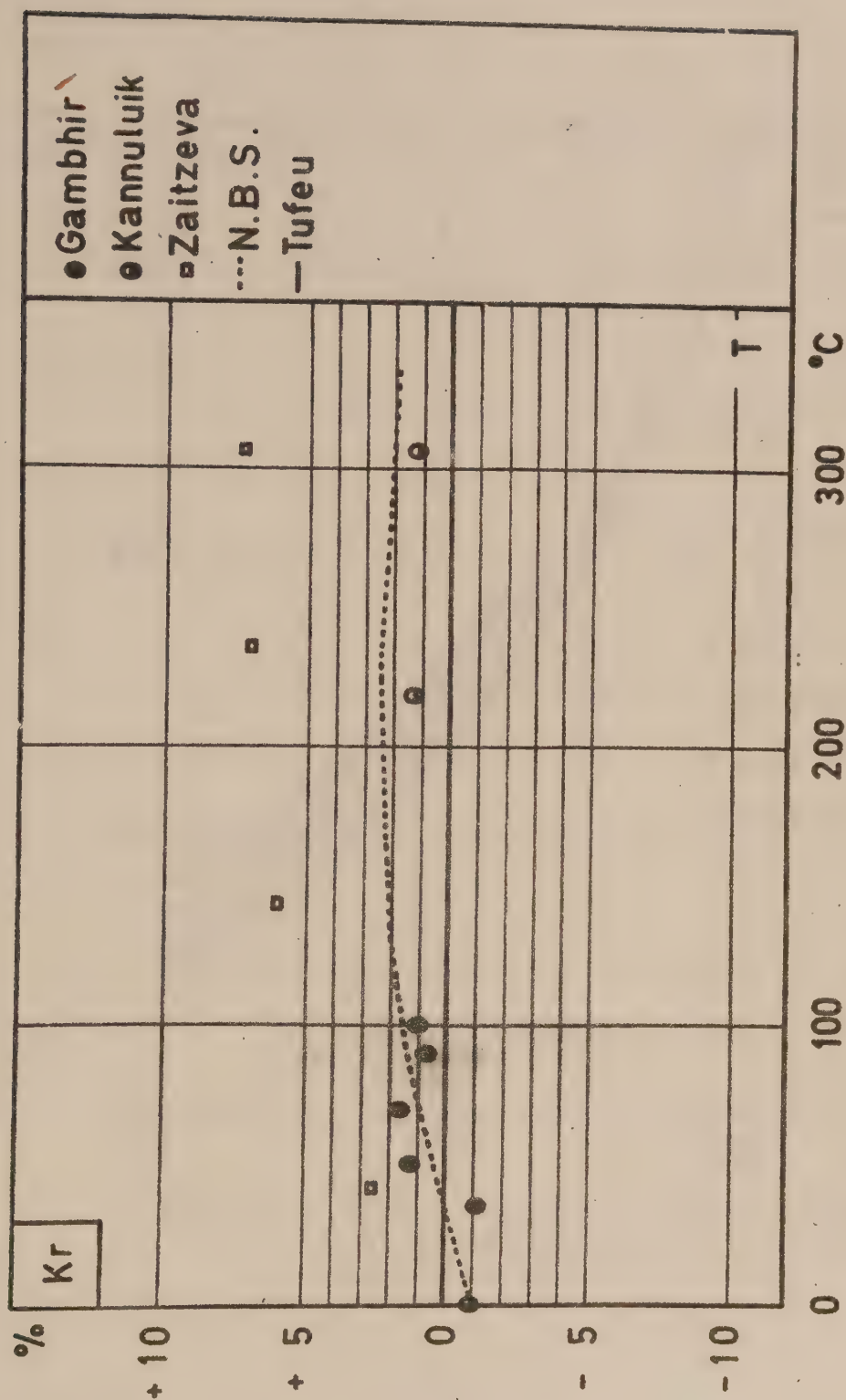


Fig. 22 - Conductivité thermique du krypton à la pression atmosphérique.
Ecart entre les valeurs déterminées par différents auteurs
et nos données.

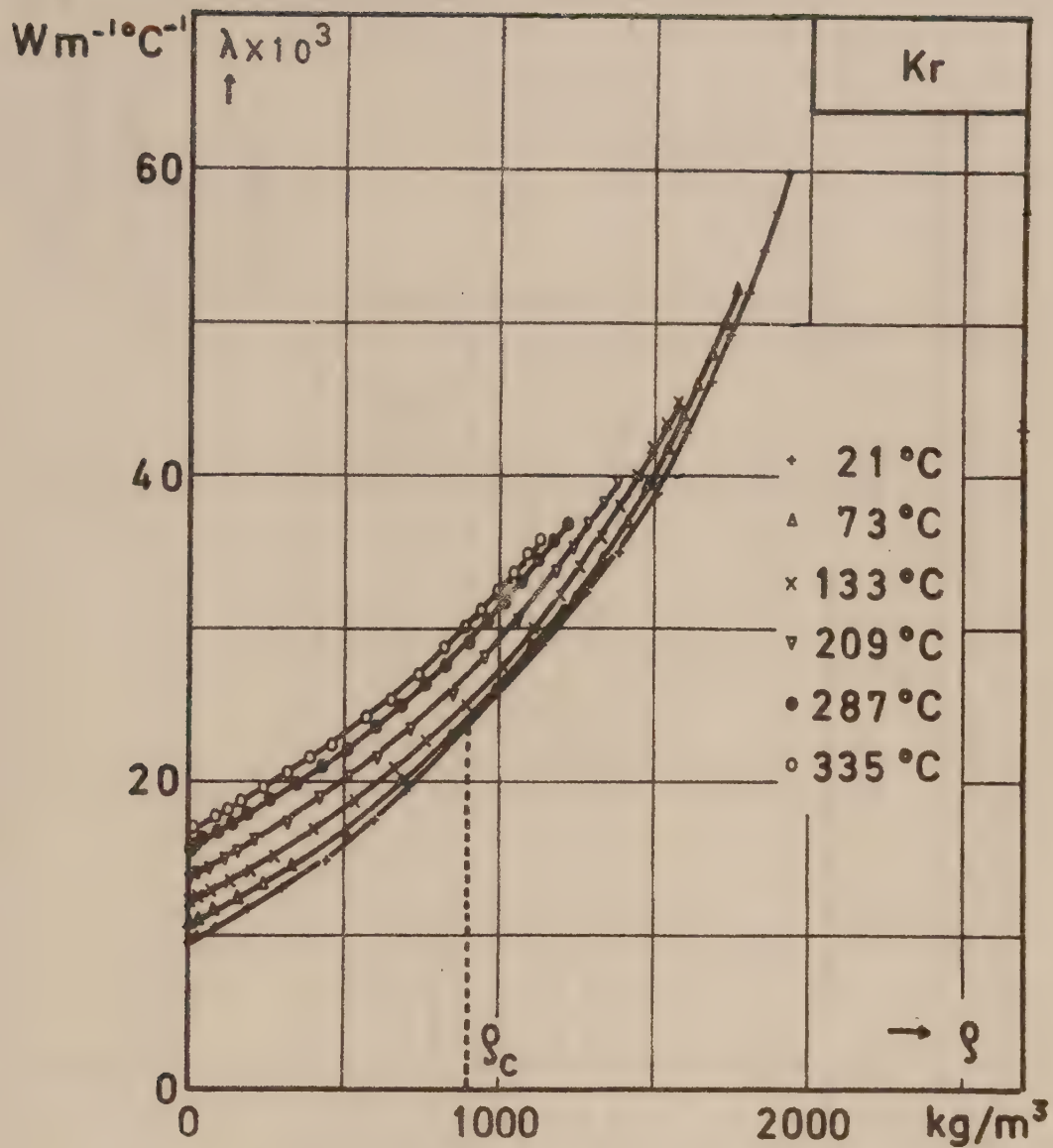


Fig. 23 - Isothermes de la conductivité thermique du krypton en fonction de la densité.

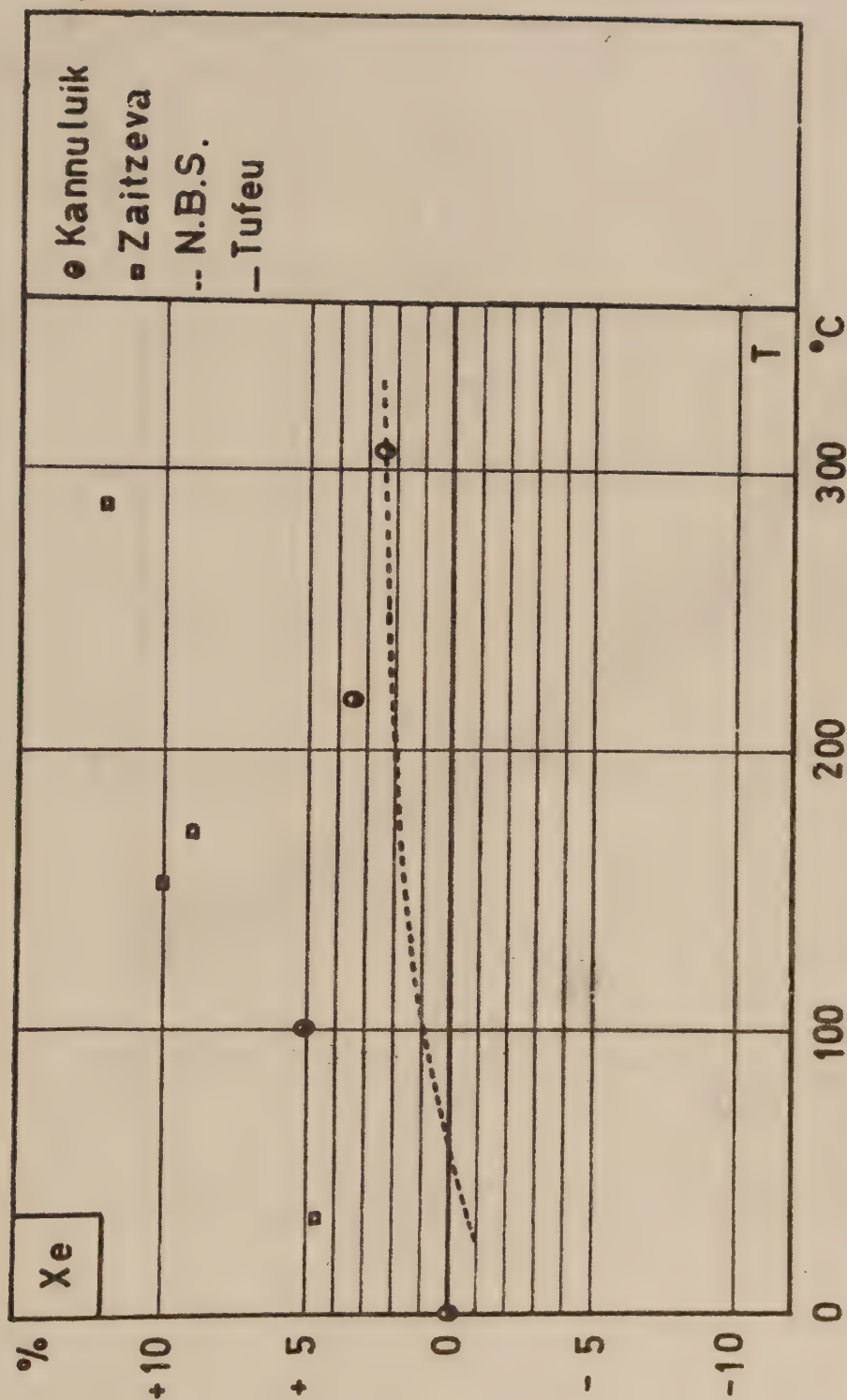


Fig. 24 - Conductivité thermique du xénon à la pression atmosphérique
Ecart entre les valeurs expérimentales déterminées par
différents auteurs et nos données.

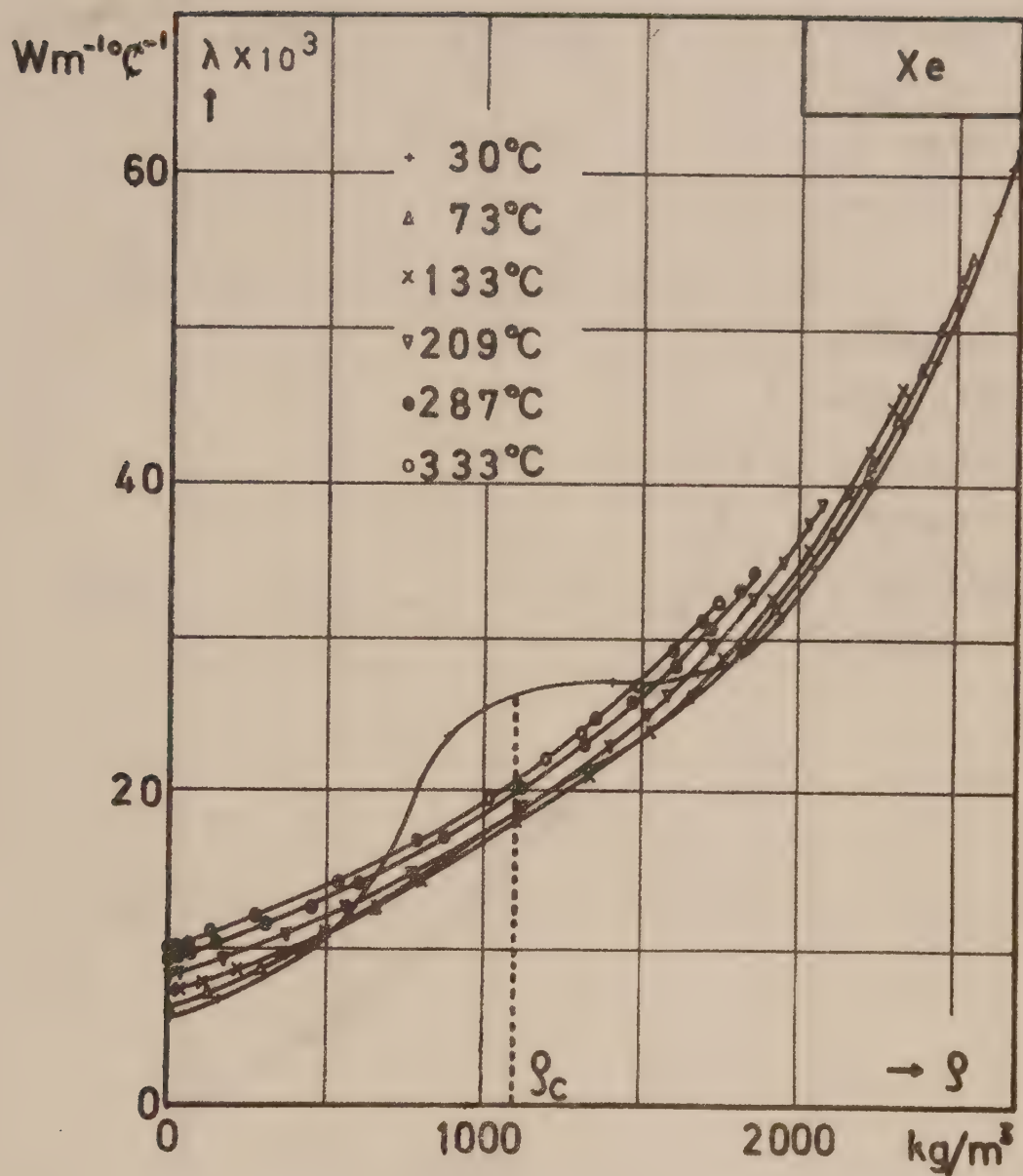


Fig. 25 - Isothermes de la conductivité thermique du xénon en fonction de la densité.

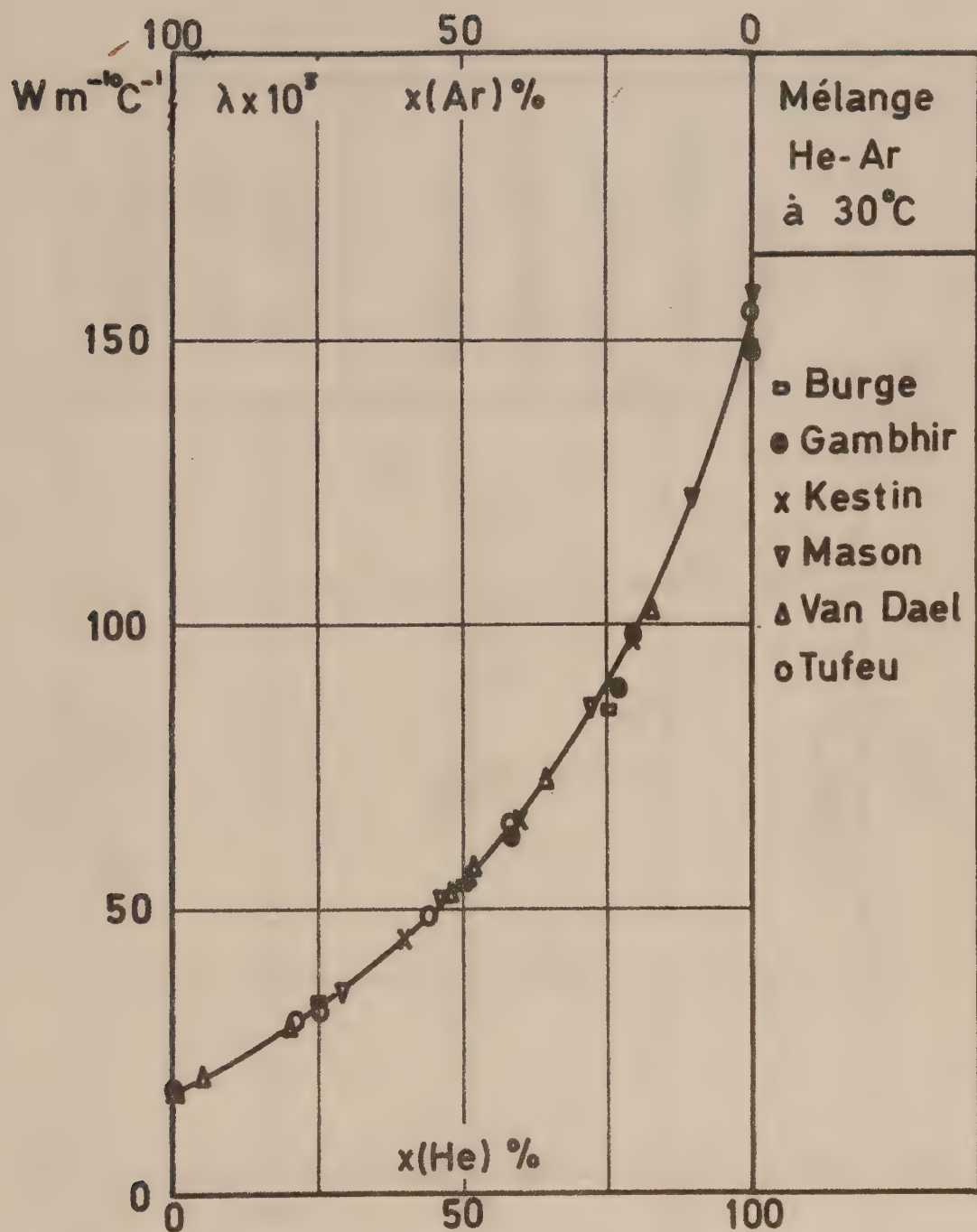


Fig. 26 - Variation de la conductivité thermique des mélanges hélium-argon à 30 C en fonction de la composition.

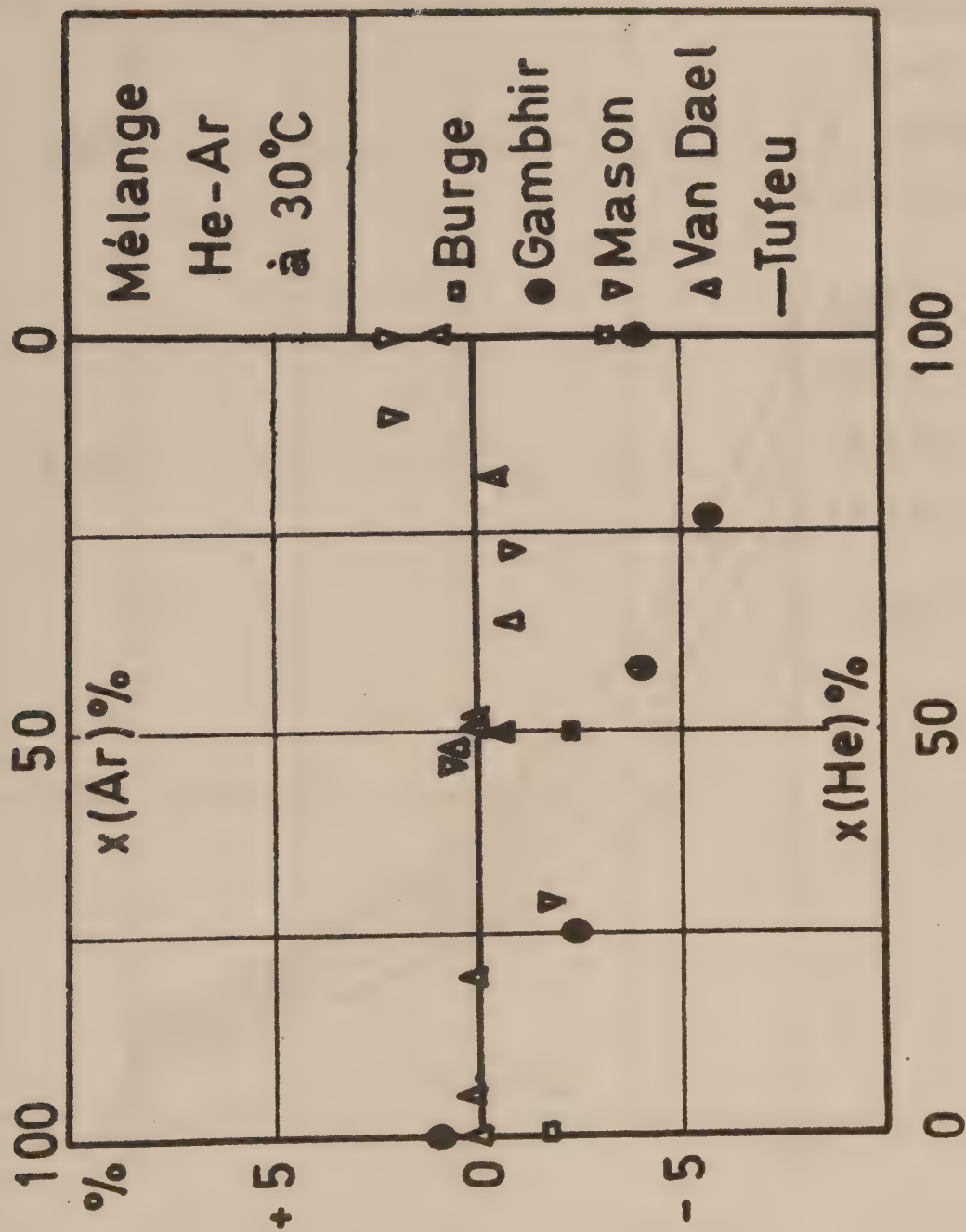


Fig. 27 - Conductivité thermique des mélanges hélium-argon à 30 C. Ecarta avec les valeurs déterminées par différents auteurs.

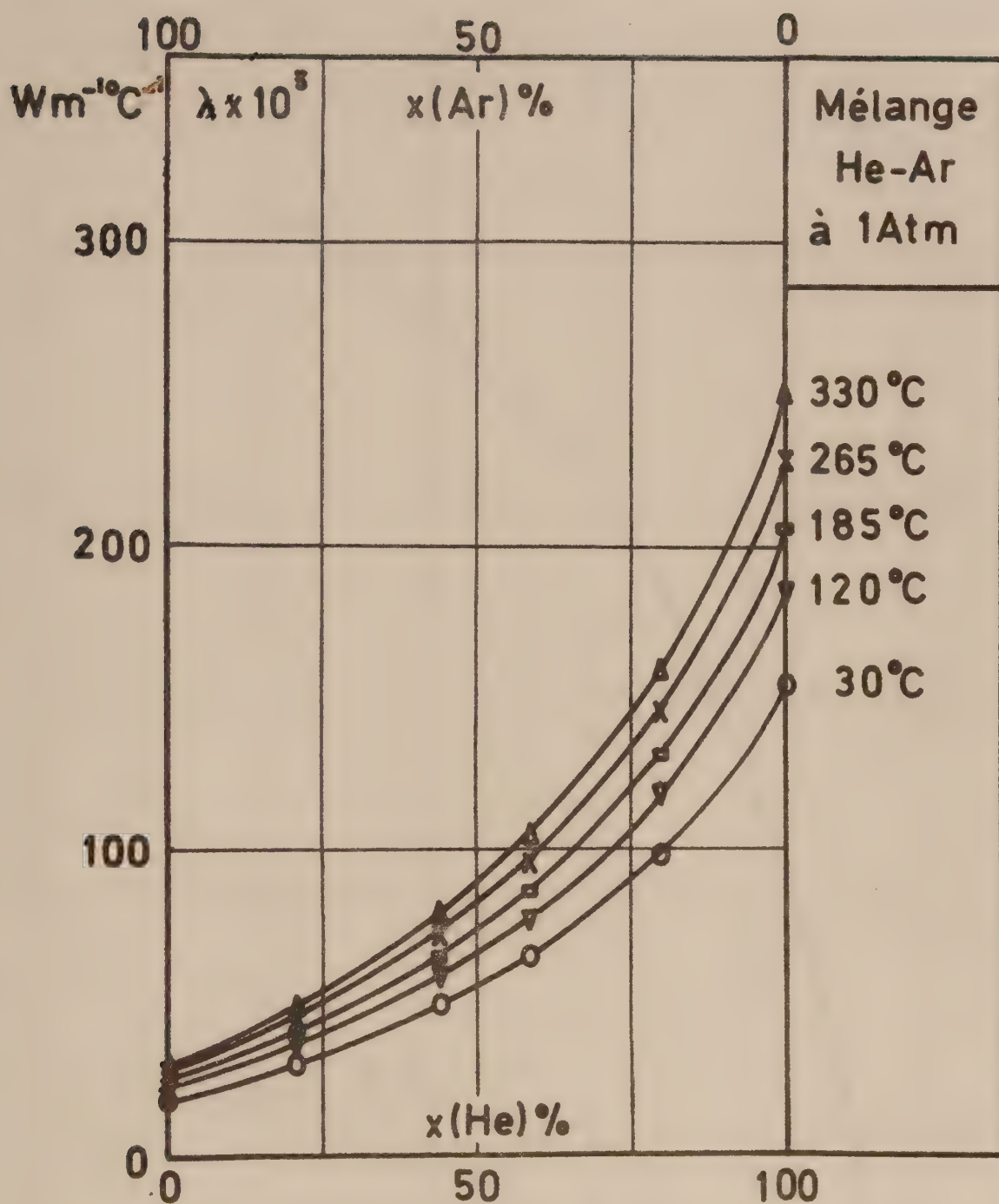


Fig. 28 - Variation de la conductivité thermique des mélanges hélium-argon en fonction de la composition à différentes températures.

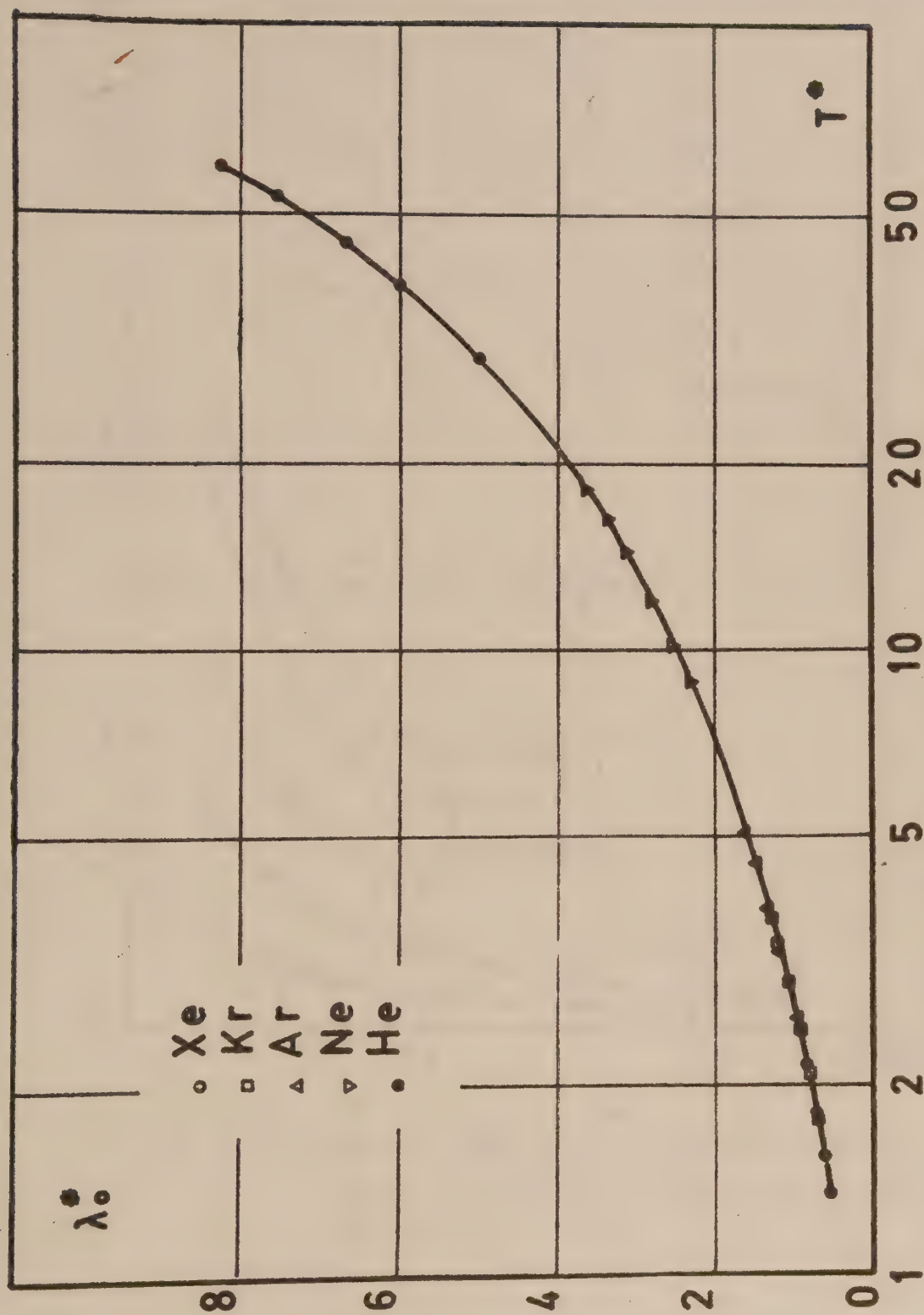


Fig. 29 - Variation de la conductivité thermique réduite des gaz rares dilués en fonction de la température réduite.

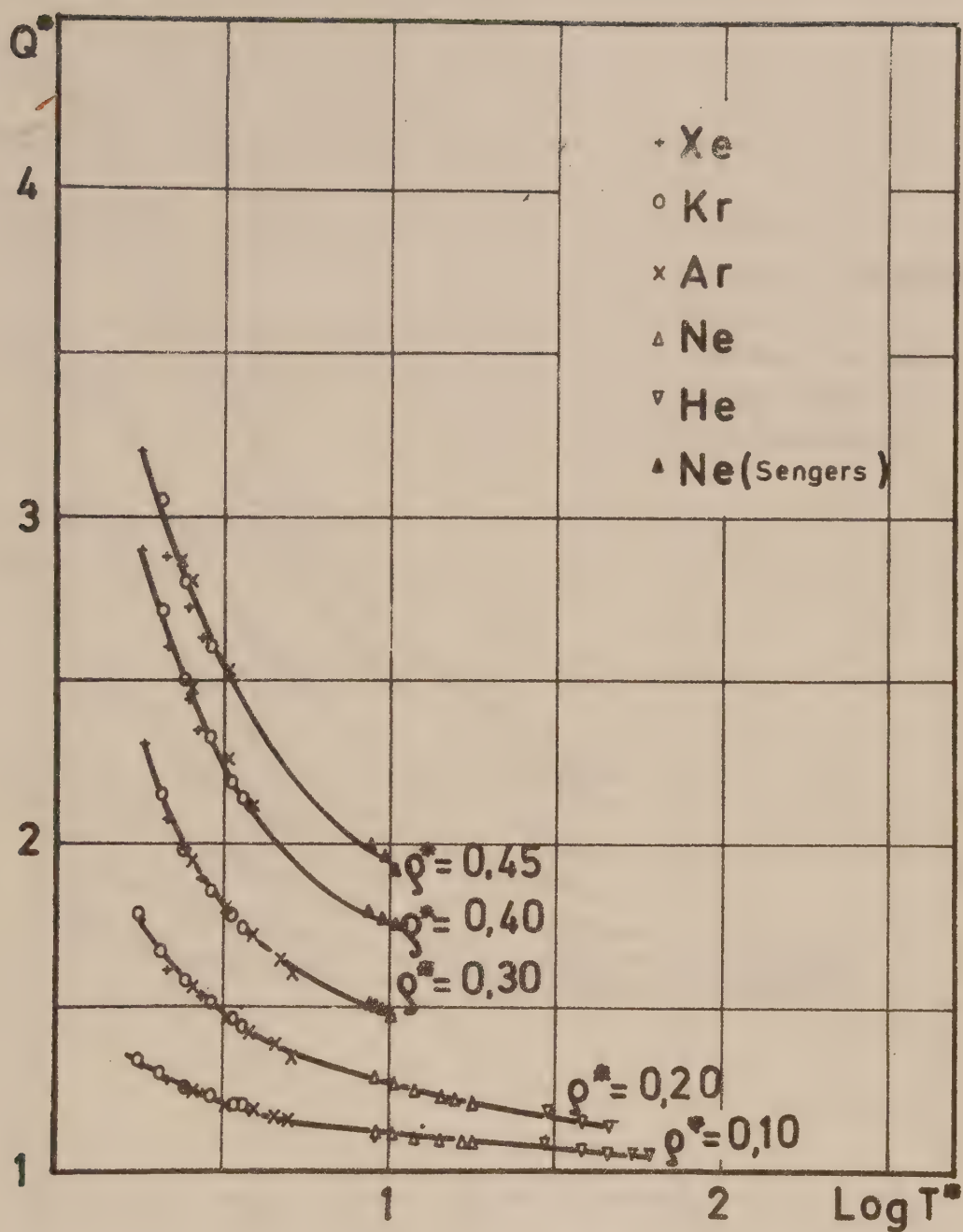


Fig. 30 - Rapport $Q^* = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^*$ à densité réduite
constante en fonction de la température
réduite.

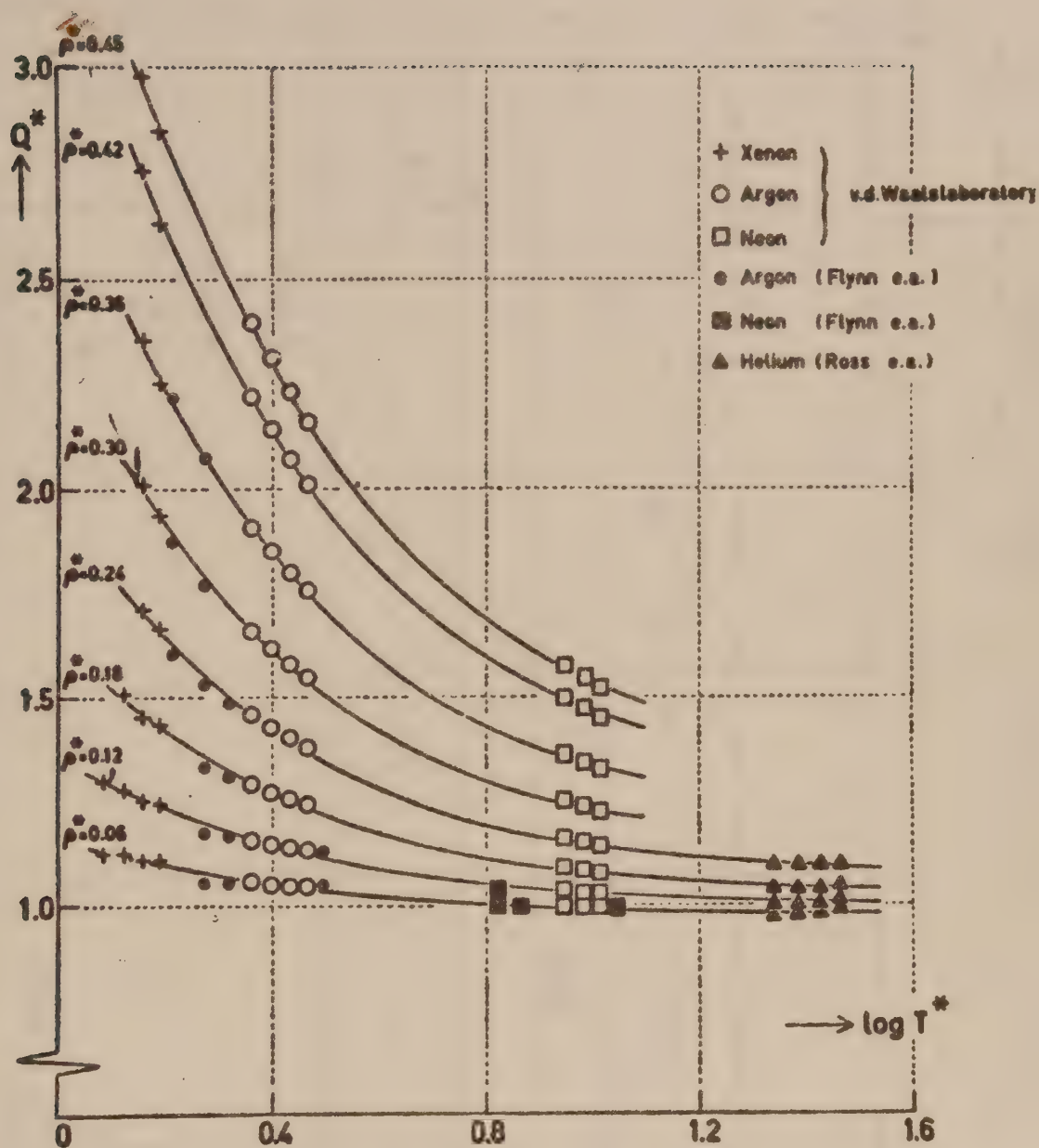


Fig. 31 - Rapport $Q^* = \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^*$ à densité réduite constante en fonction de la température réduite.

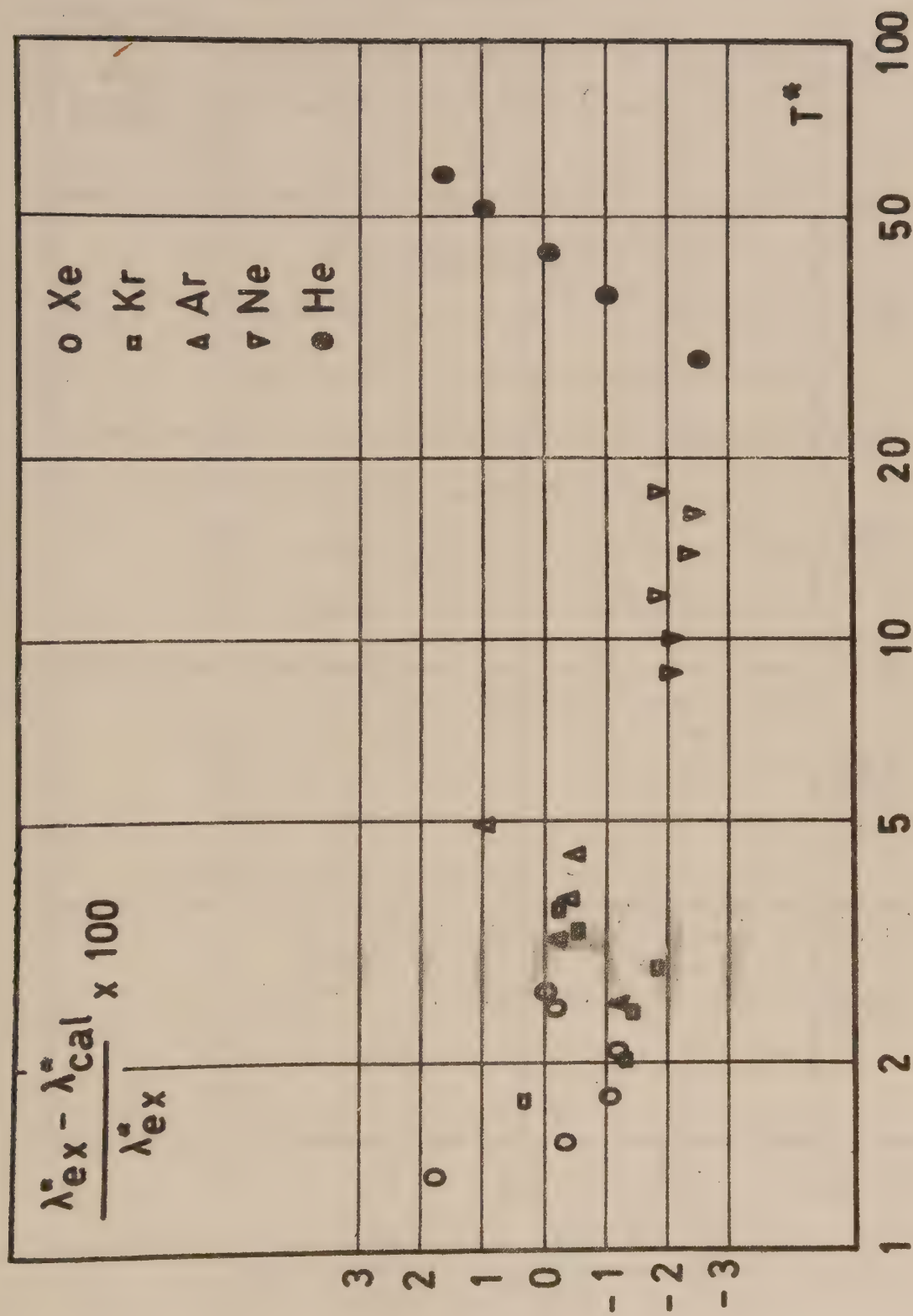


Fig. 32 - Conductivité thermique des gaz rares dilués : comparaison avec les résultats de la théorie de Chapman et Enskog.

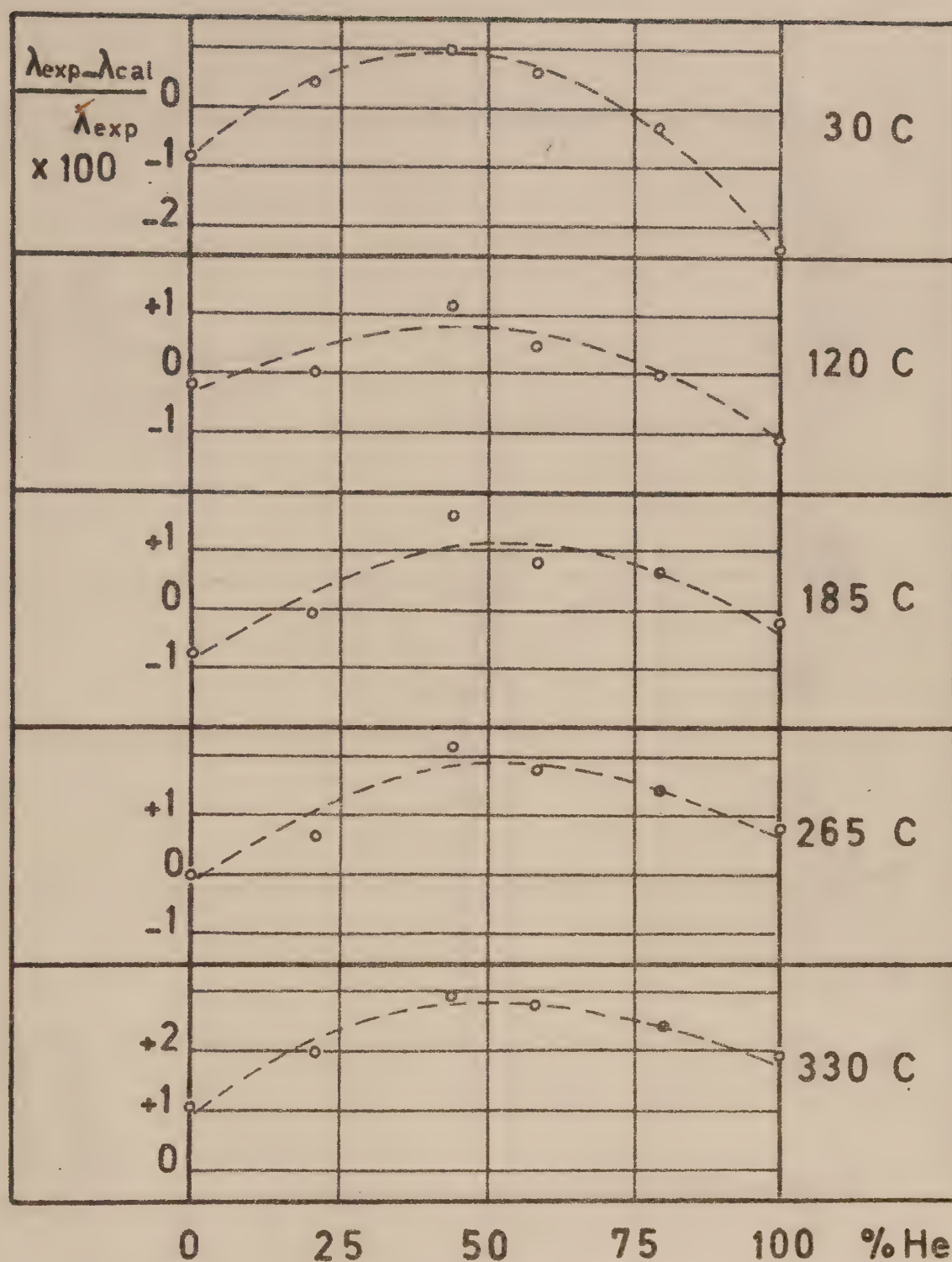


Fig. 33 - Conductivité thermique des mélanges hélium - argon dilués : comparaison avec les résultats de la théorie de Chapman et Enskog.

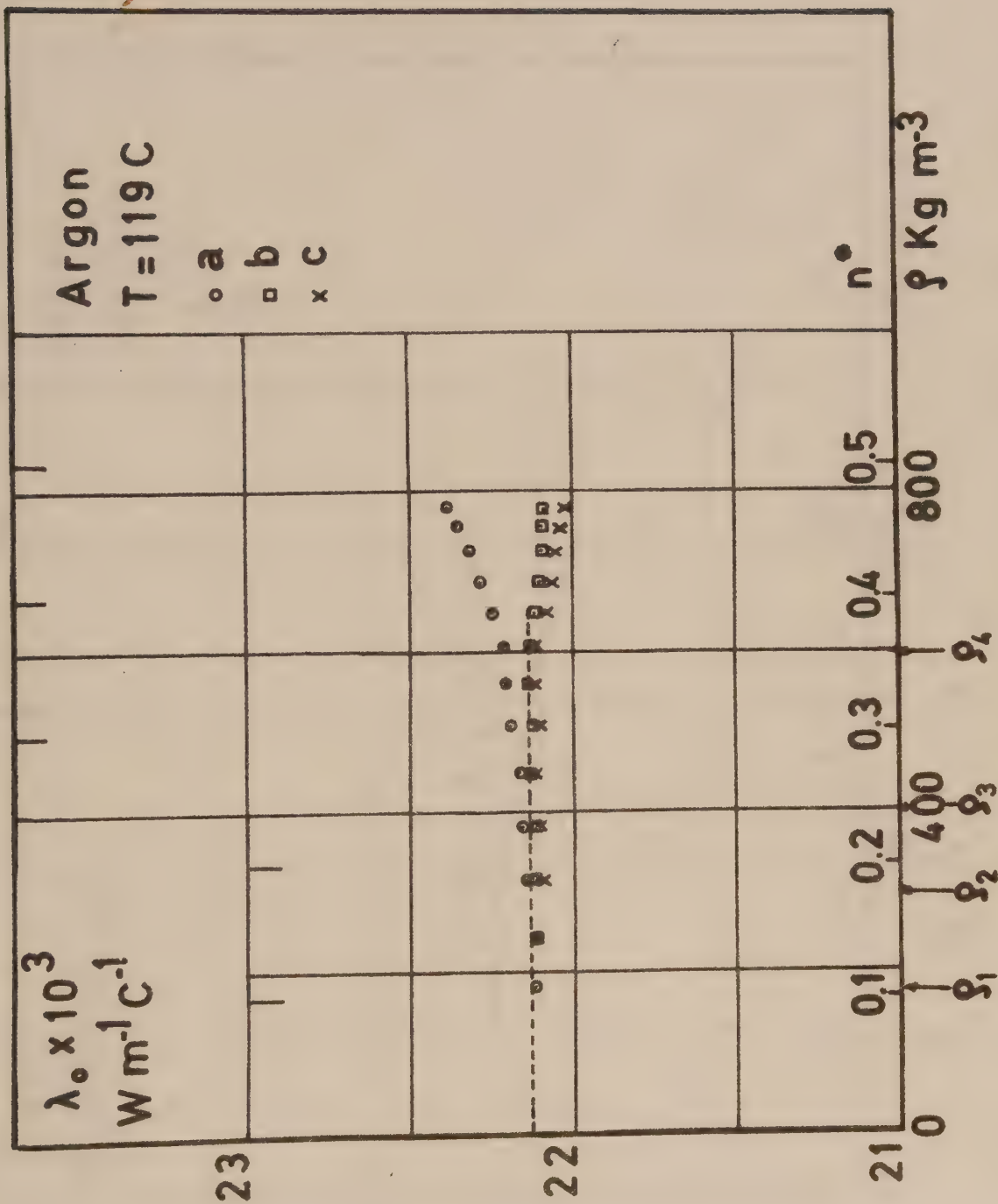


Fig. 34 - Argon à 119 C. Développement de la conductivité thermique en fonction de la densité. Variation du 1er coefficient du viriel avec la densité pour les trois développements considérés.

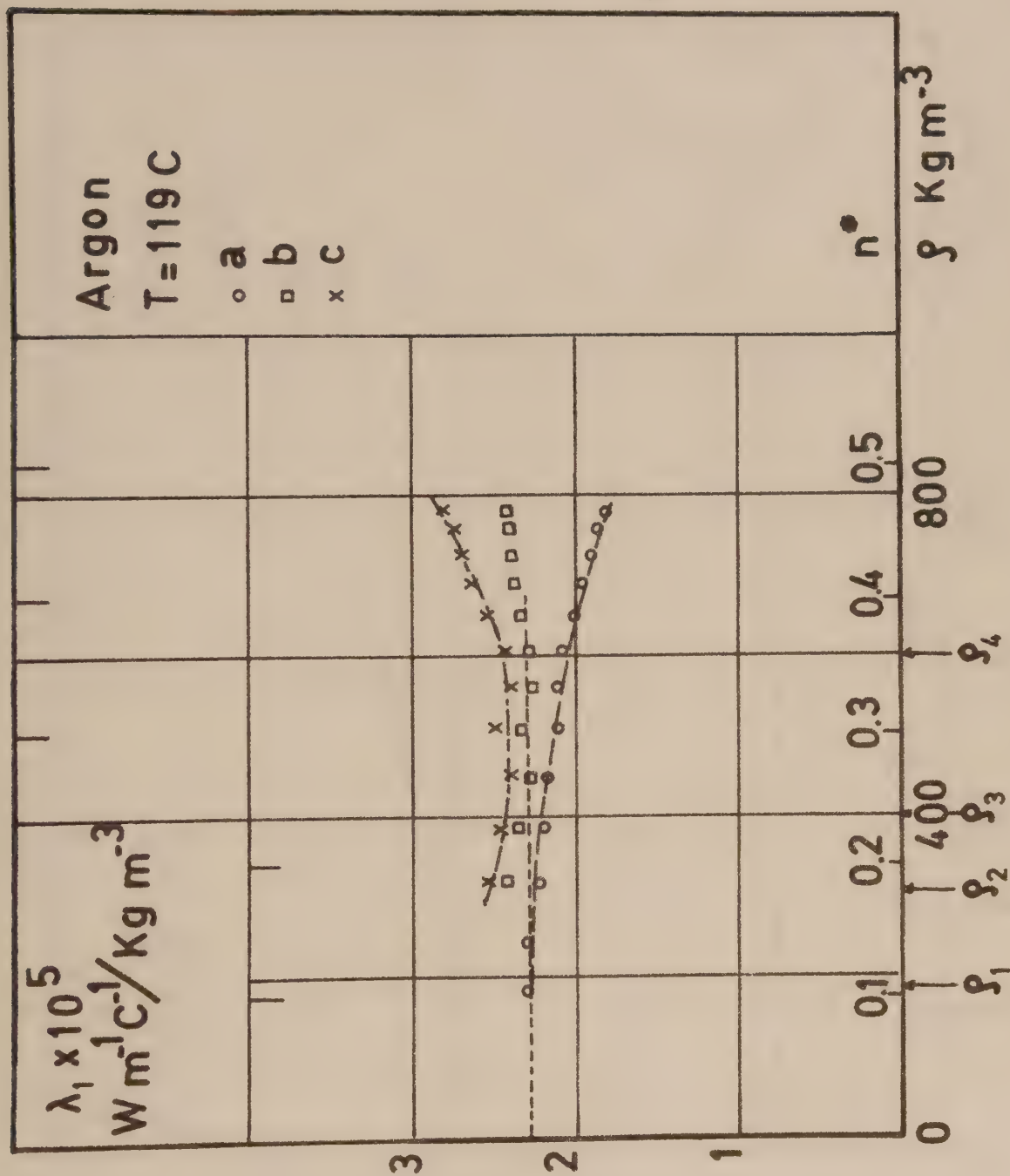


Fig. 35 - Argon à 119 C. Variation du 2ème coefficient du viriel λ_1 en fonction de la densité pour les développements a, b, et c.

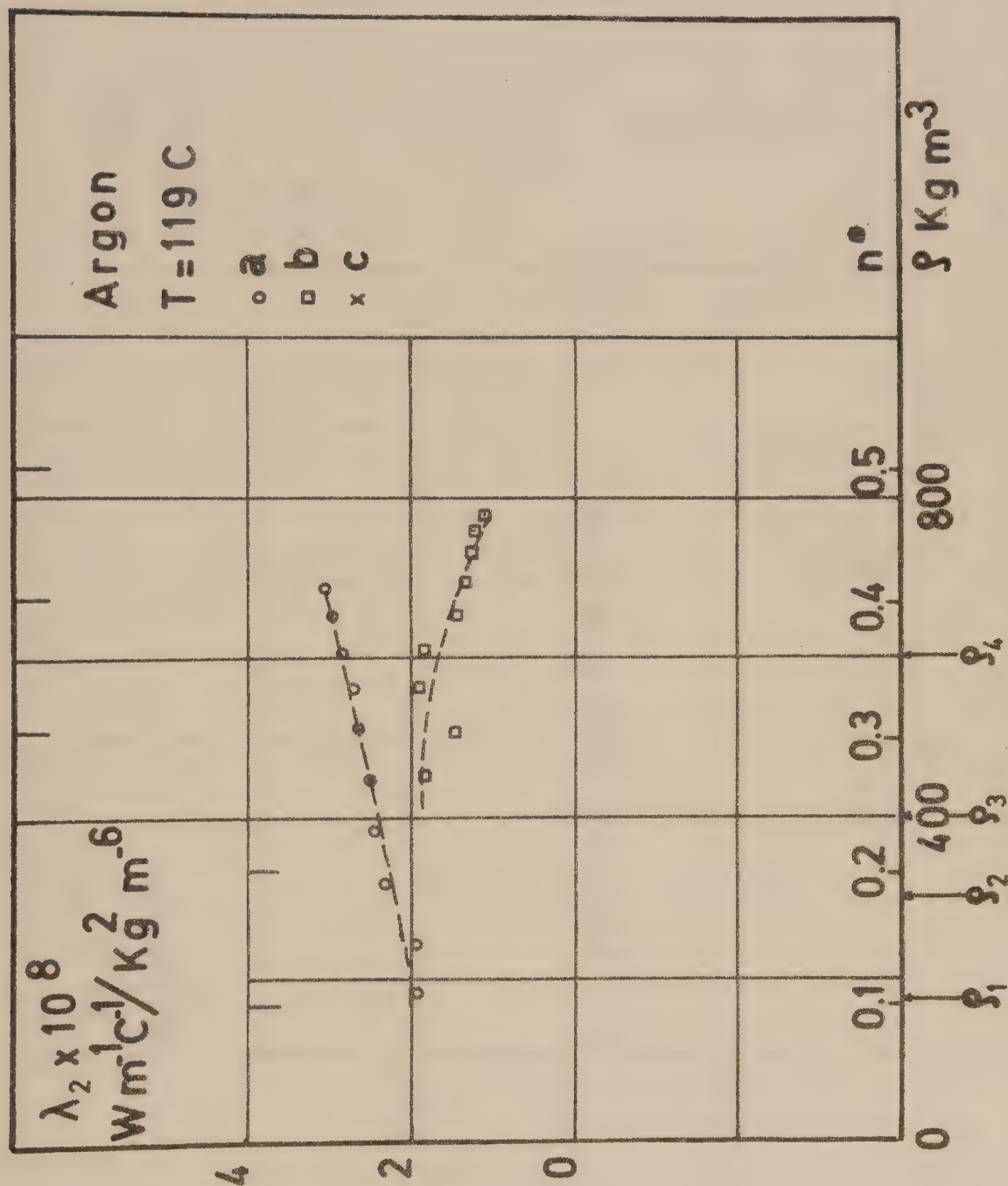


Fig. 36 - Argon à 119 C. Variation du 3ème coefficient du viriel λ_2 en fonction de la densité pour les développements a et b.

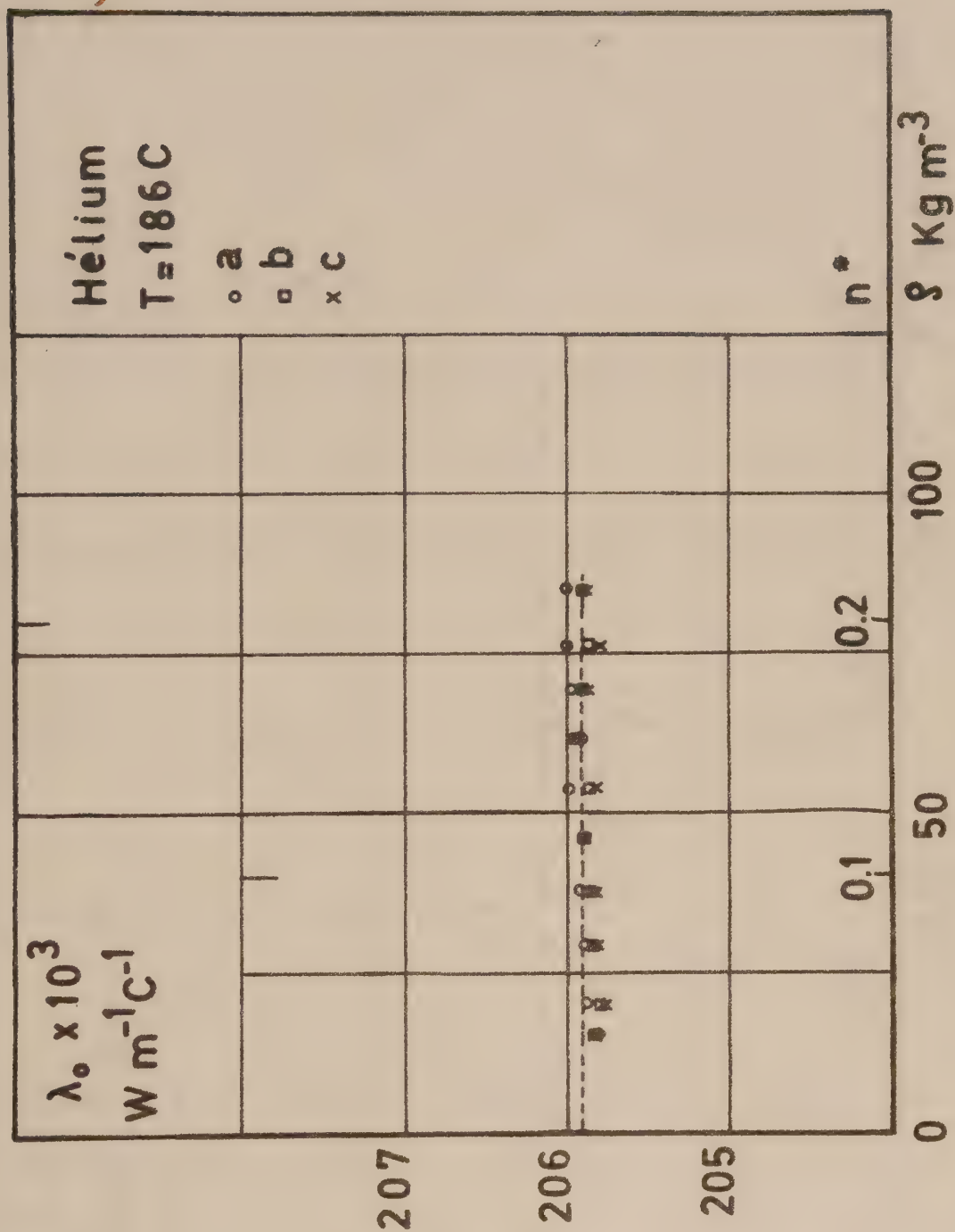


Fig. 37 - Hélium à 186 C. Variation du 1er coefficient du viriel en fonction de la densité.

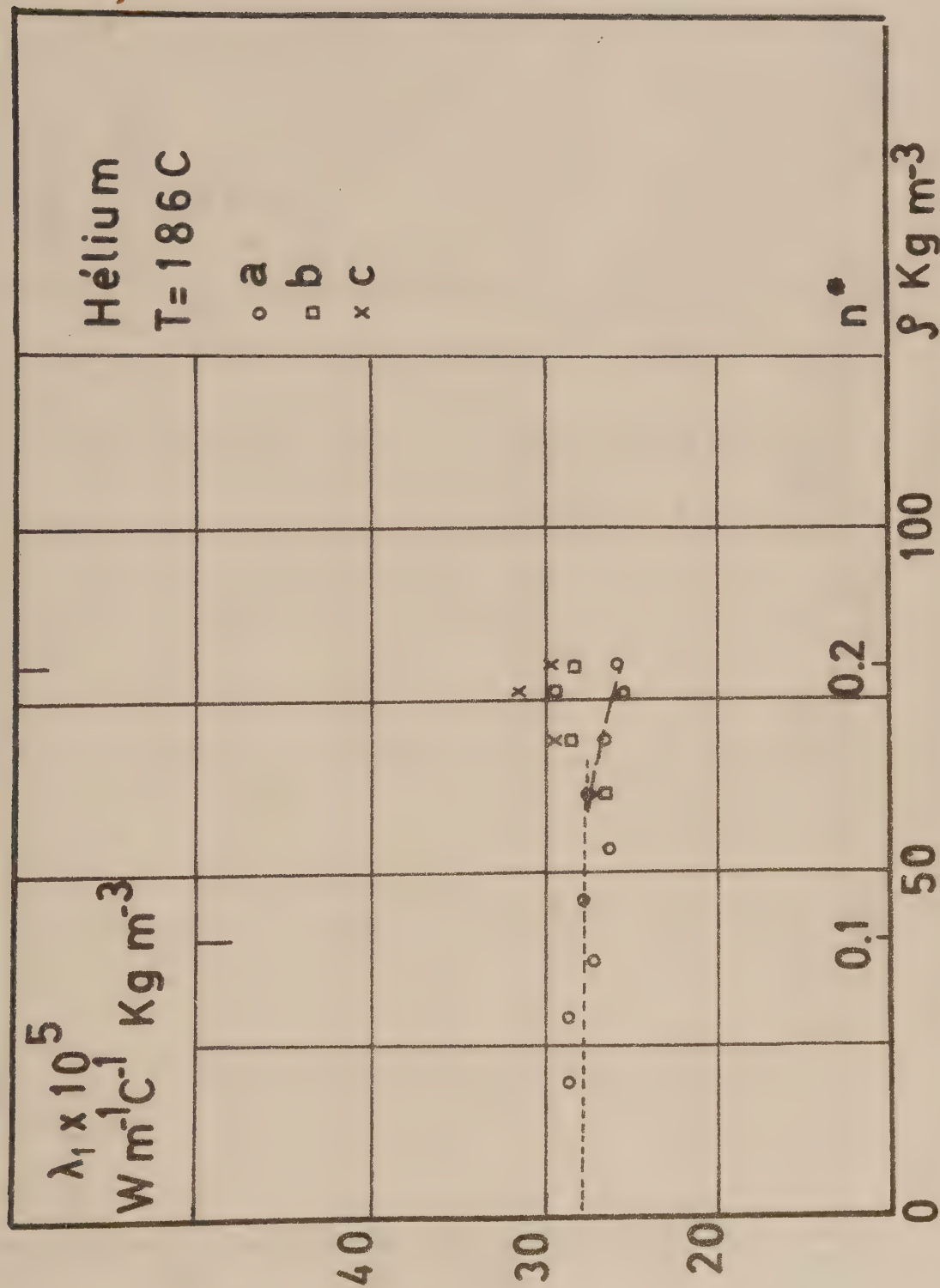


Fig. 38 - Hélium à 186 C. Variation du 2ème coefficient du viriel en fonction de la densité.

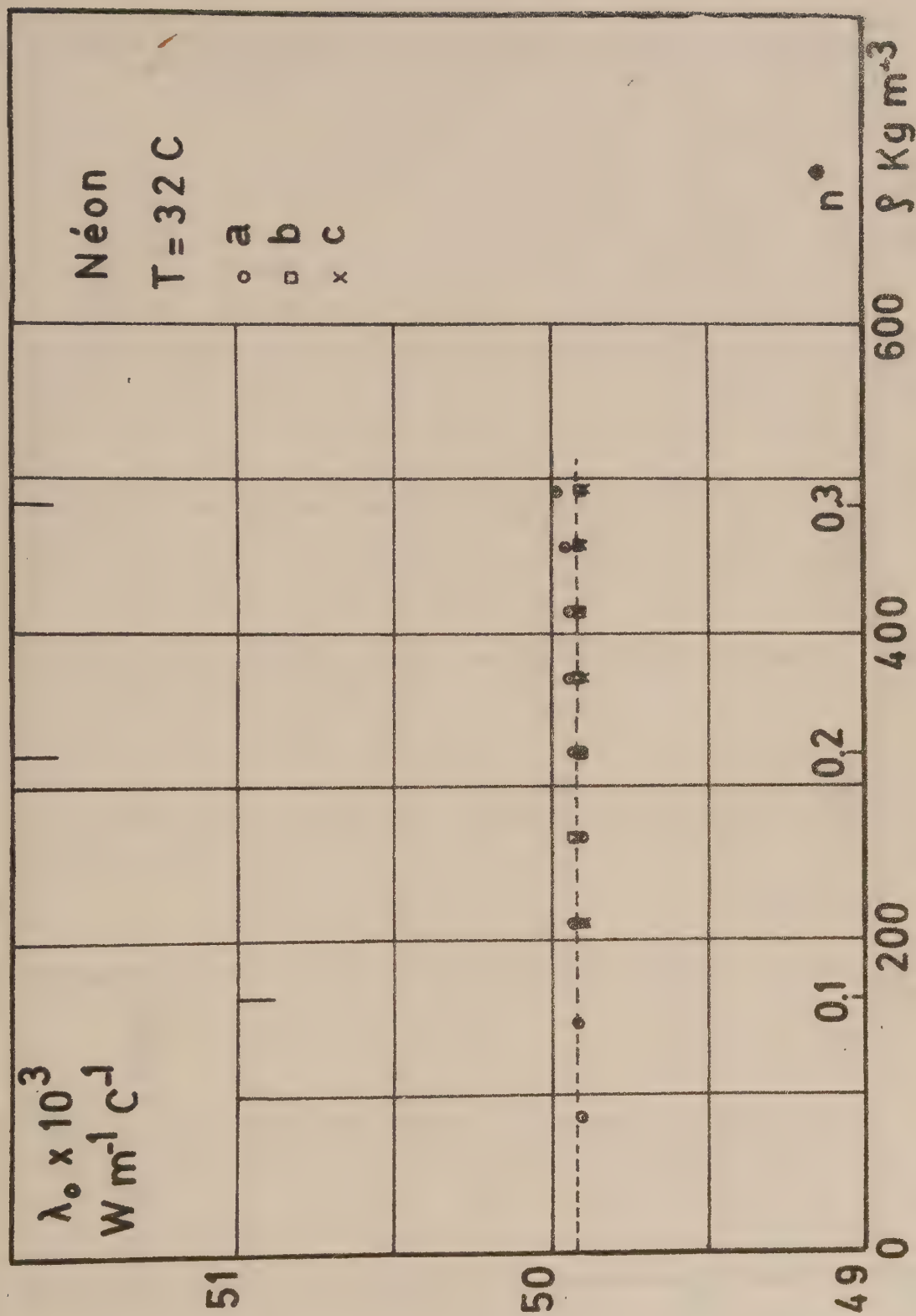


Fig. 39 - Néon à 32 C. Variation du 1er coefficient du viriel λ_0 en fonction de la densité.

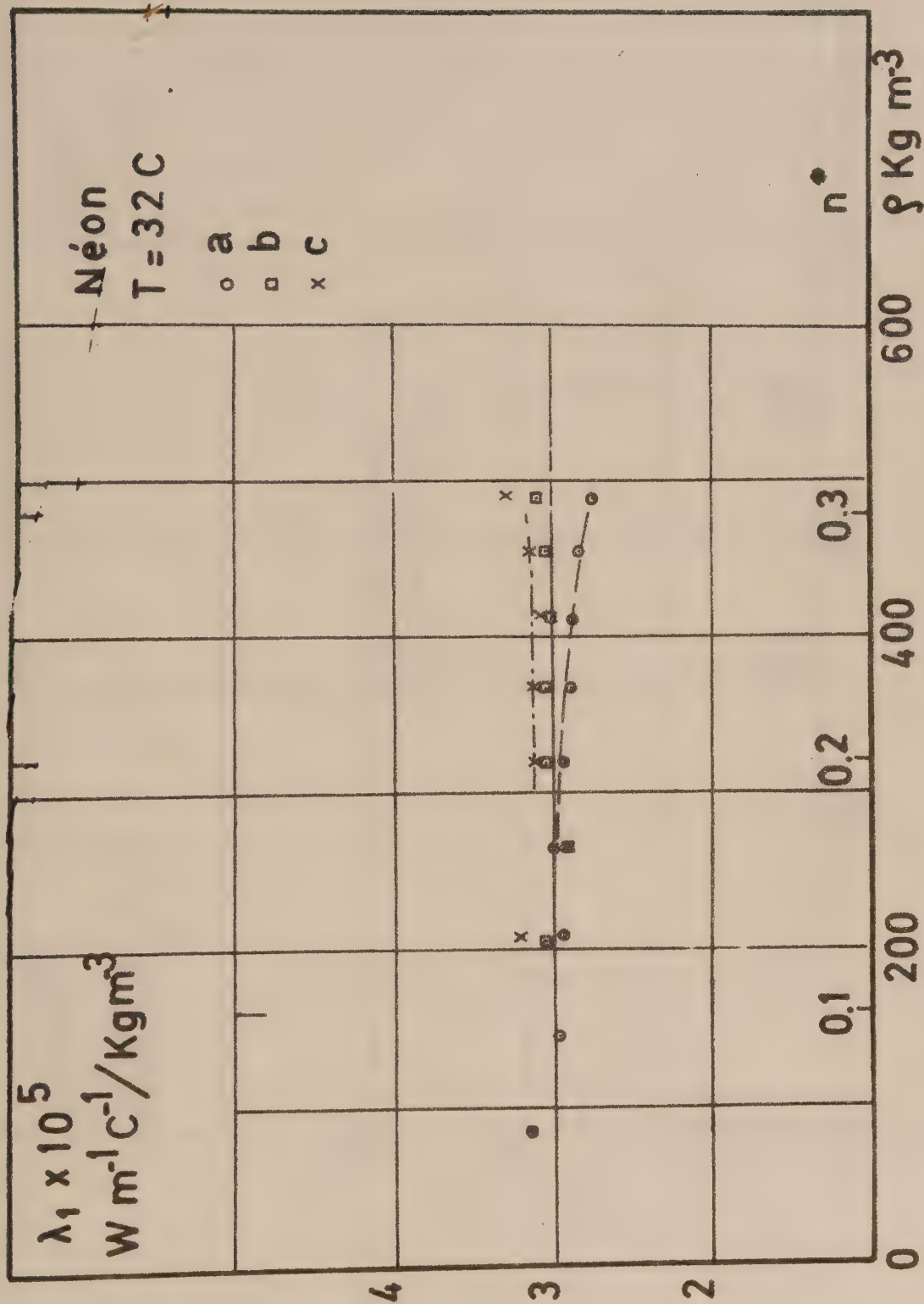


Fig. 40 - Néon à 32 C. Variation du 2ème coefficient du viriel λ_1 en fonction de la densité.

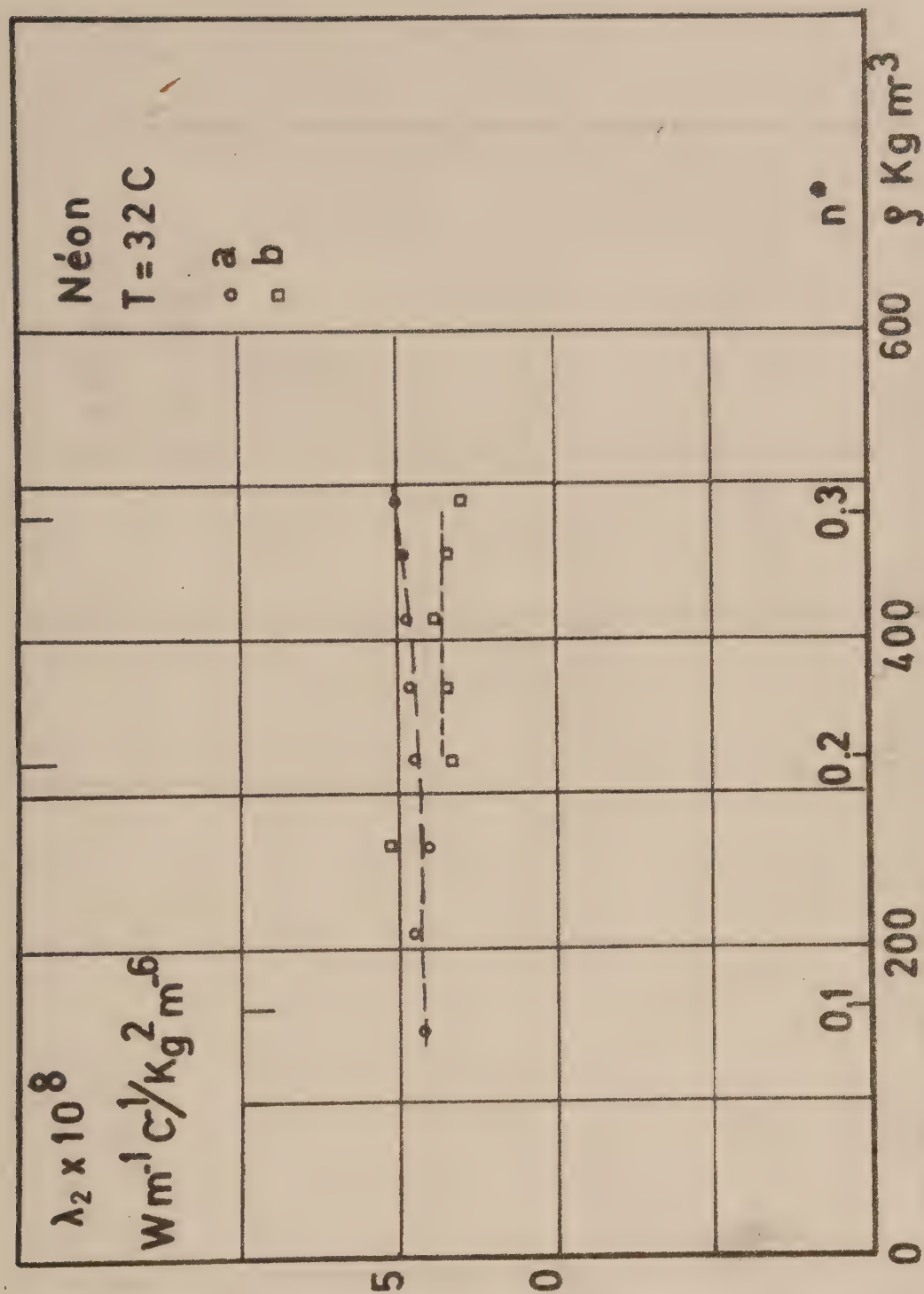


Fig. 41 - Néon à 32 C. Variation du 3ème coefficient du viriel λ_2 en fonction de la densité pour les développements a et b.

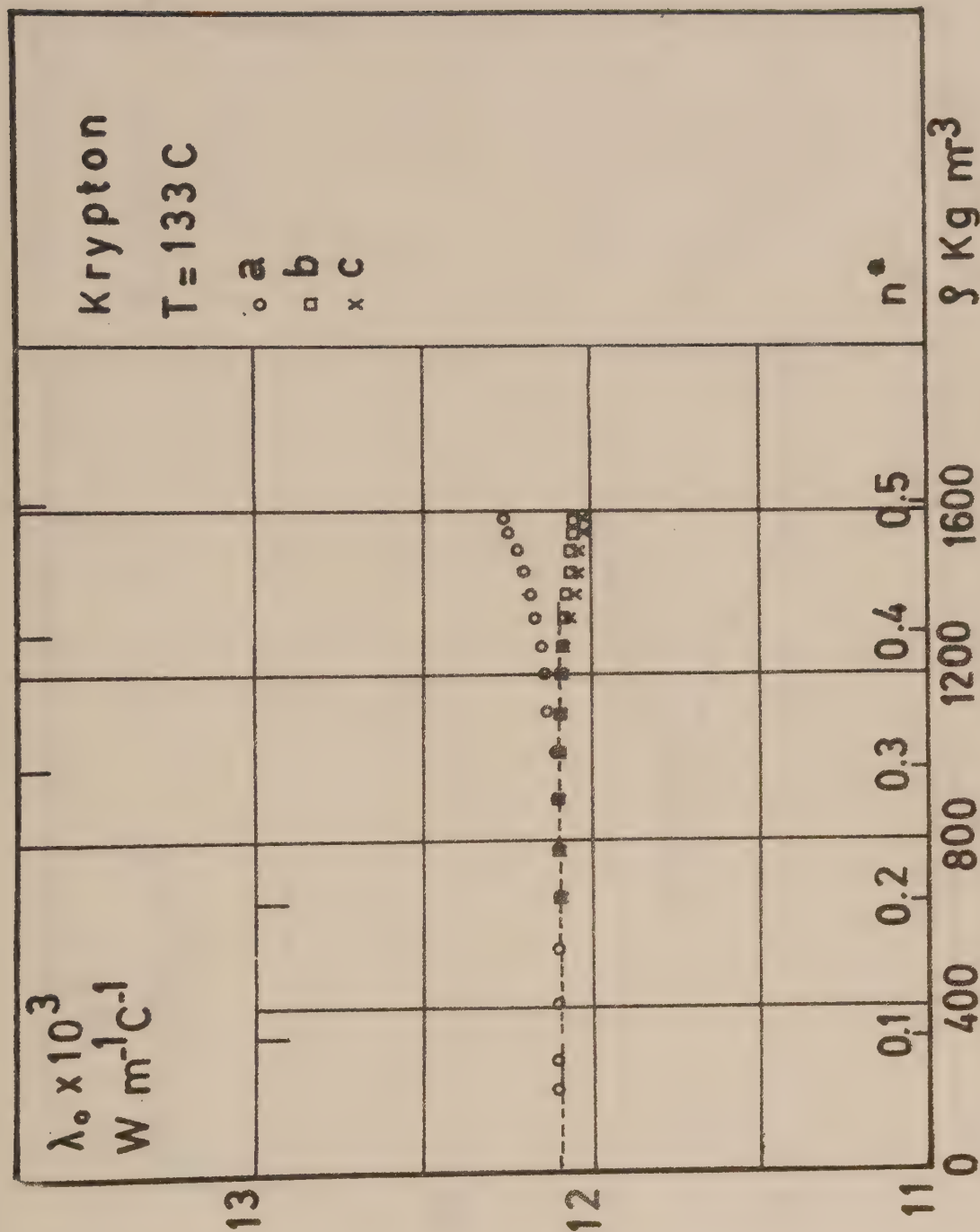


Fig. 42 -- Krypton à 133 C. Variation du 1er coefficient du viriel en fonction de la densité pour chacun des trois développements a, b et c.

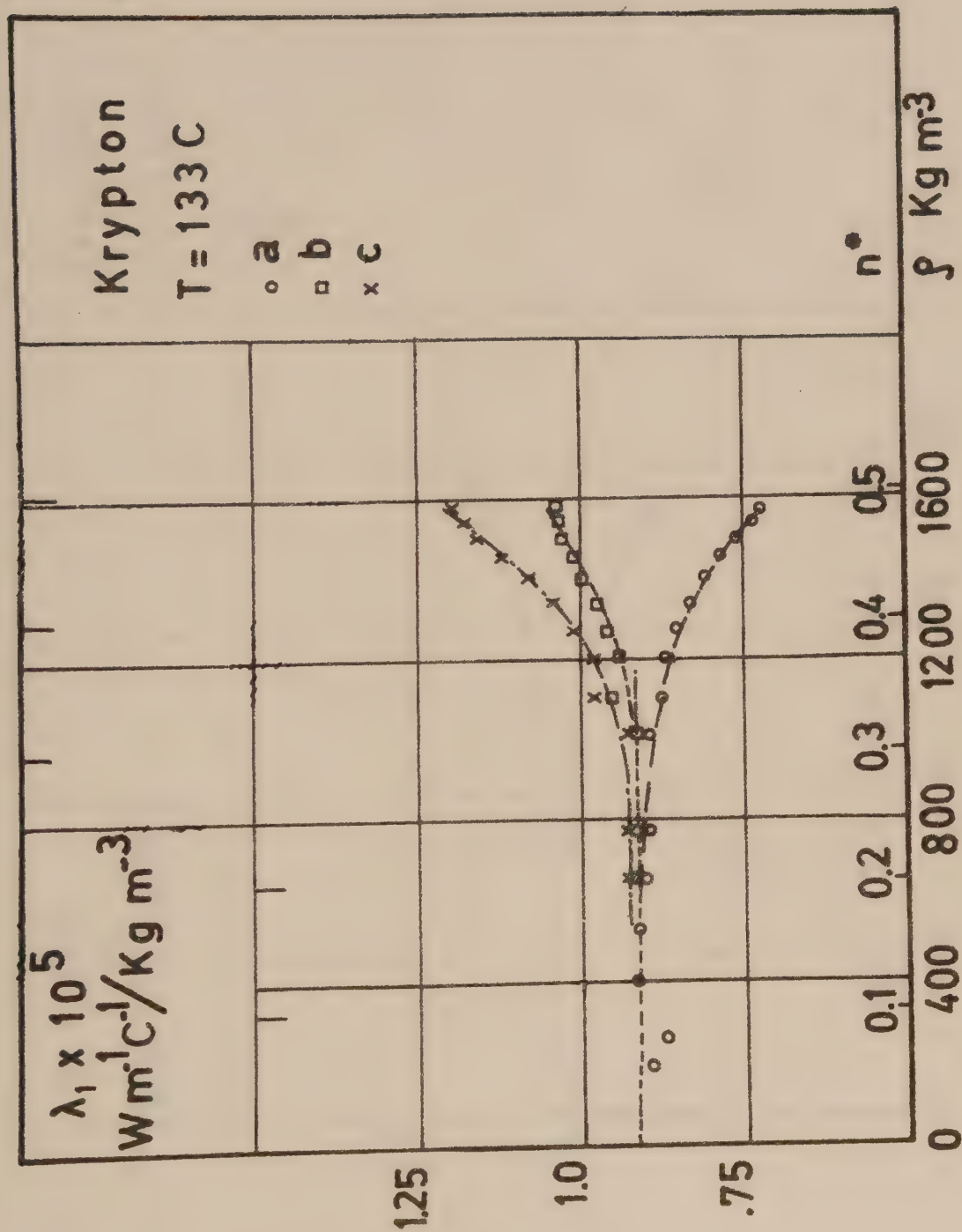


Fig. 43 - Krypton à 133 C. Variation du 2ème coefficient du viriel en fonction de la densité.

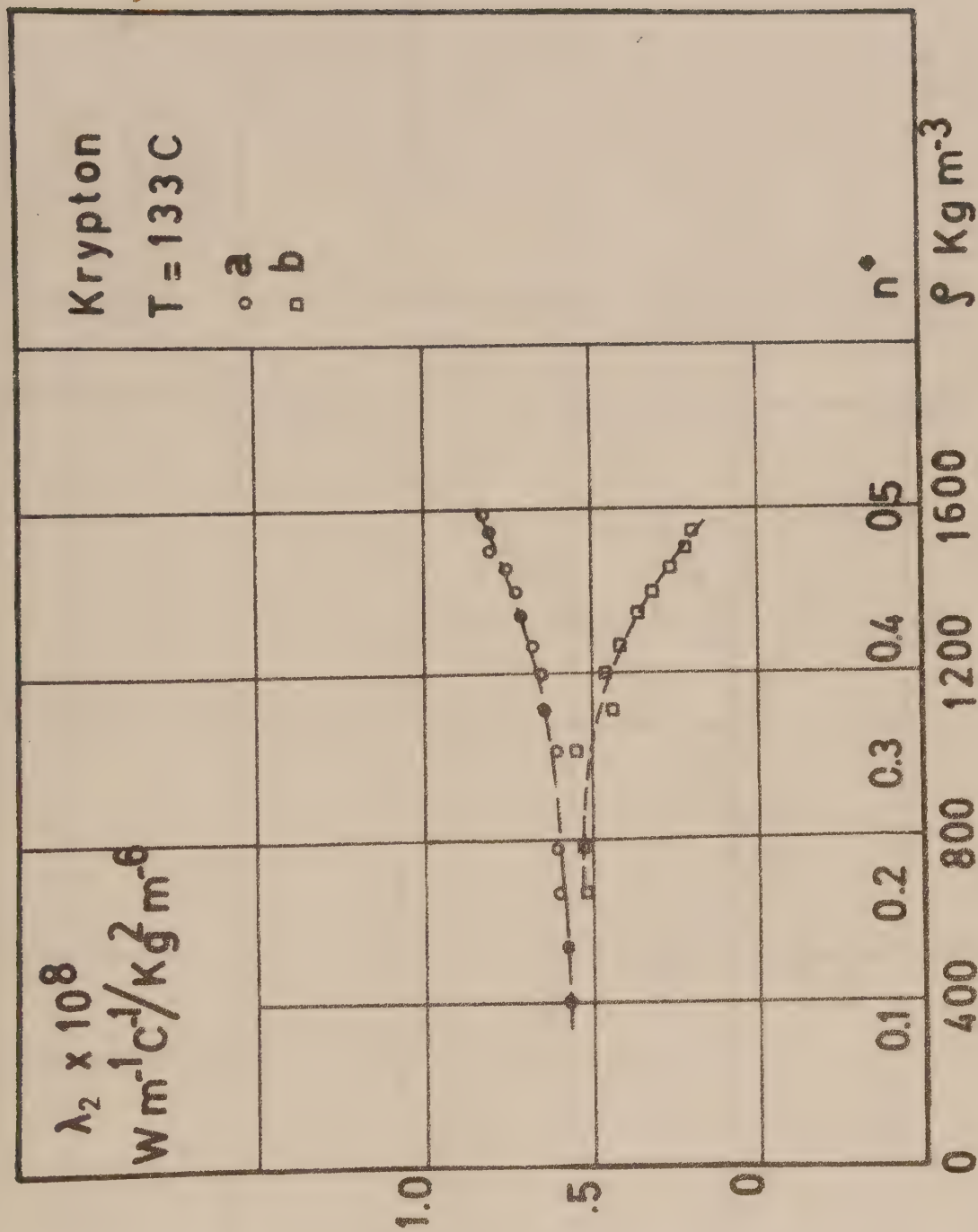


Fig. 44 - Krypton à 133 C. Variation du 3ème coefficient du viriel en fonction de la densité.

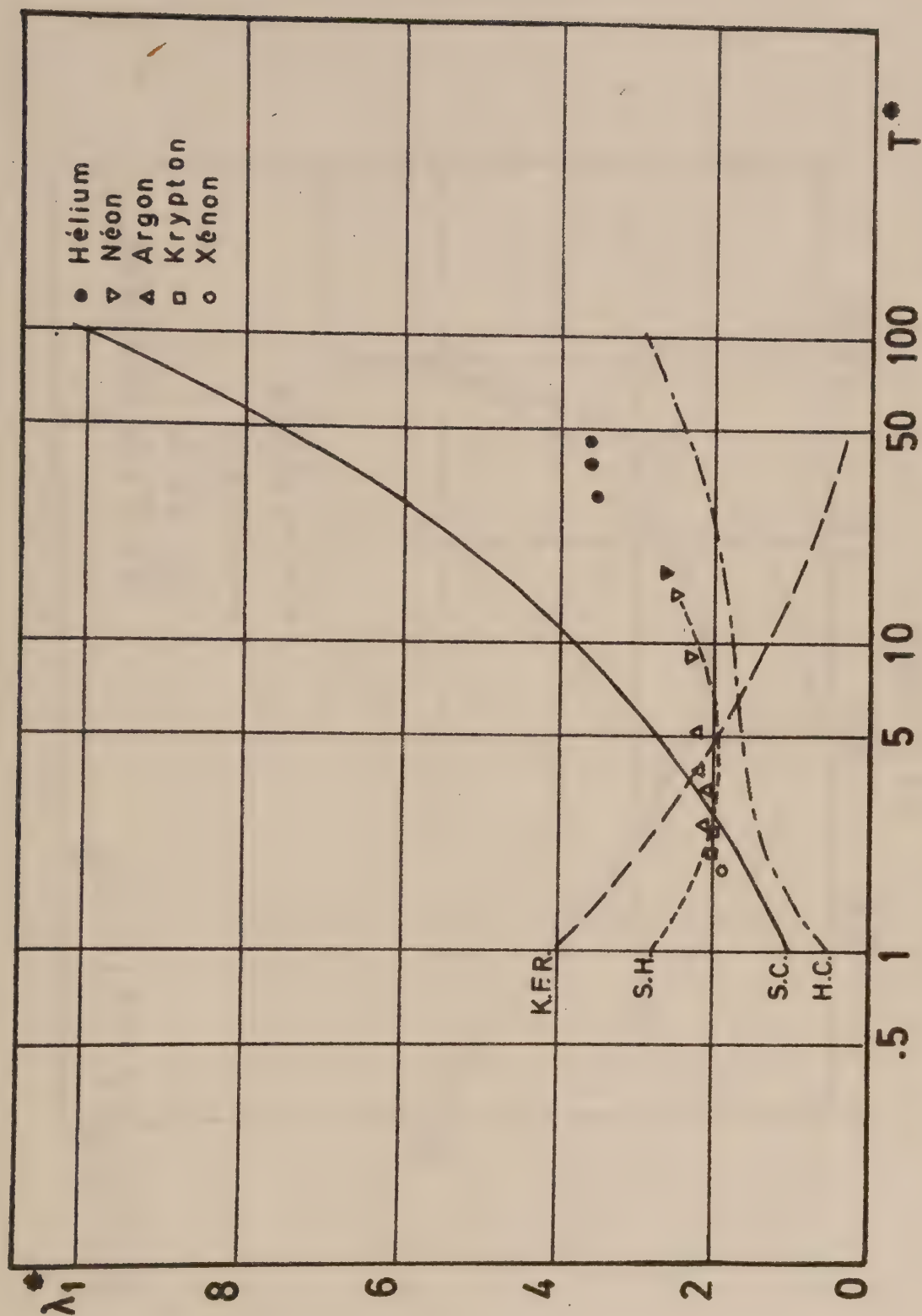


Fig. 45 - 2ème coefficient du viriel réduit λ_1^* en fonction de la température réduite T^* .

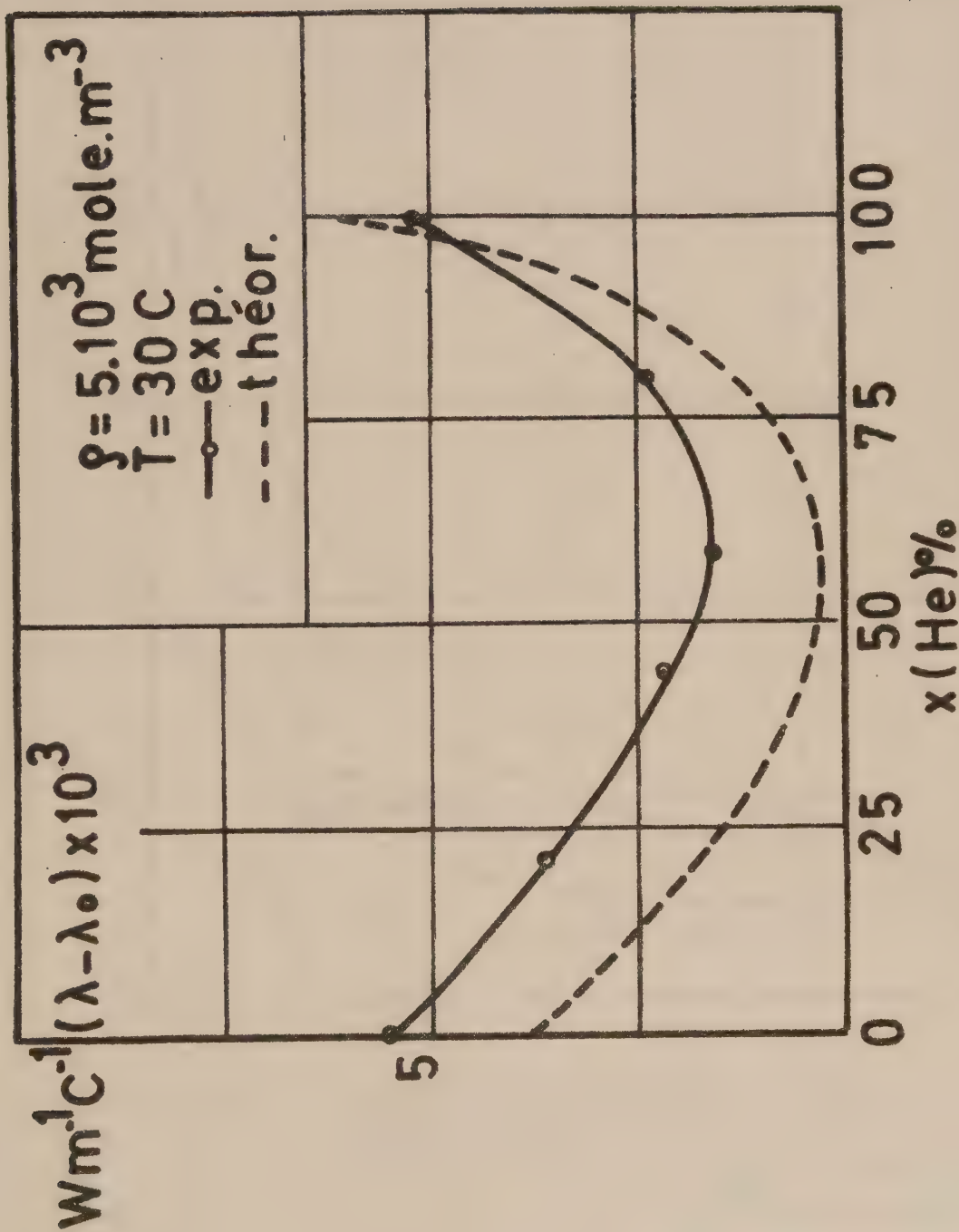


Fig. 46 - Mélanges hélium-argon à 30 C.
 Variation de l'excès de conductivité thermique
 en fonction de la composition à densité constante
 Comparaison avec les résultats de la théorie
 de Thorne.

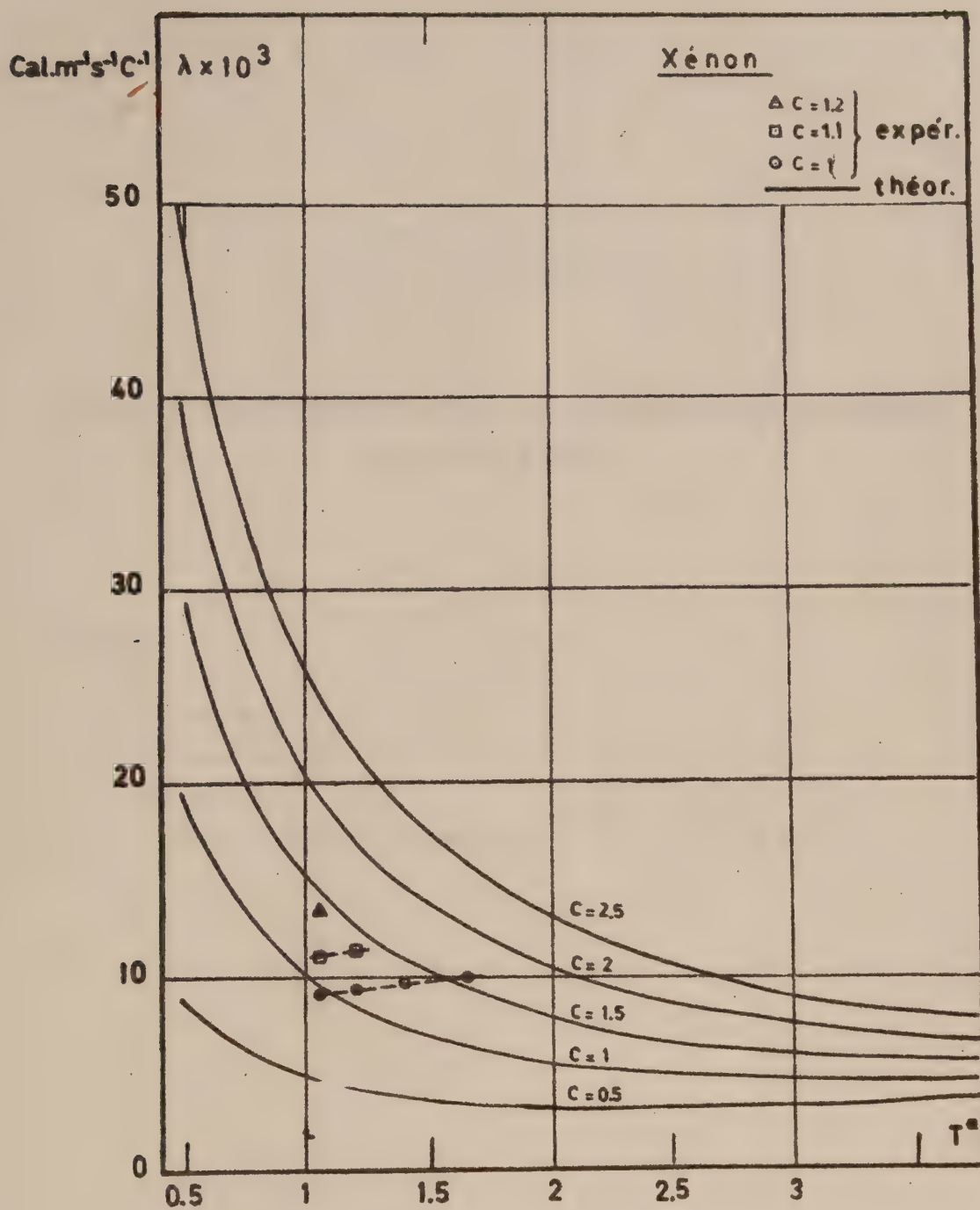


Fig. 47 - Conductivité thermique du Xénon à haute densité. Comparaison avec la théorie de Allen et Cole.

$$C = \frac{n \text{ molecules/m}^3}{10^{28} \text{ molecules/m}^3}$$

A N N E X E
_o_o_o_o_o_o_o_o_o_o

VALEURS EXPERIMENTALES DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE
DES GAZ RARES.

Unités

Température

$T = C$

Pression

$P = \text{bar}$

Densité

$\rho = \text{Kg m}^{-3}$

Conductivité thermique

$\lambda = 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ C}^{-1}$

HELIUM

T	P	ρ	λ
28	951	107,5	194,66
28,2	900	103,2	192,23
28,4	839	98,1	189,80
28,6	780	92,8	186,96
28,0	713	86,9	184,55
28,35	660	81,6	181,98
28,6	600	75,6	179,67
29,0	497	64,6	175,13
28,85	430	57,4	173,00
29,45	369	50,2	170,20
30,0	299	41,8	167,34
30,3	101,7	15,4	158,36
30,6	76,0	11,6	157,57
31,0	50,7	7,84	156,72
31,4	25,2	3,94	155,90
31,75	10,0	1,54	155,12
31,95	5,07	0,76	154,18
32,0	1,01	0,15	152,64

T	P	ρ	λ
116,7	909	86,6	214,76
117,0	840	81,4	212,07
117,3	781	76,7	209,75
117,45	720	71,7	207,76
117,7	661	66,5	205,81
117,95	600	61,4	204,27
118,3	540	56,2	202,01
118,6	481	50,8	199,86
118,95	420	44,9	198,05
119,25	359	38,9	196,21
119,6	300	33,0	194,32
120,1	230	25,9	192,33
120,45	159	18,4	190,41
120,9	101,5	11,8	188,79
121,3	50,7	5,92	187,04
121,6	25,3	3,23	186,15
121,8	10,1	1,22	185,06
122,0	1,01	0,12	182,18

T	P	ρ	λ
184,35	952	79,8	231,28
184,4	900	76,2	230,52
184,45	800	69,0	227,36
184,75	698	61,4	224,05
184,9	600	53,8	222,28
185,05	500	46,1	219,16
185,25	400	37,5	216,77
185,5	300	29,0	214,02
185,7	200	19,8	211,59
185,8	149	15,8	210,08
186,0	101,7	10,3	208,82
186,0	76,4	7,8	208,32
186,1	50,7	5,2	207,44
186,15	25,2	2,6	206,61
186,2	9,8	1,03	205,60
186,2	1,01	0,10	201,68

T	P	ρ	λ
269,3	619	47,6	247,74
269,4	540	42,7	245,82
269,75	470	37,6	243,83
269,6	400	32,3	241,91
269,9	300	24,7	239,59
270,15	200	16,8	237,21
270,3	101,7	8,8	234,44
270,5	50,9	4,4	233,42
270,55	25,3	2,16	232,40
270,6	10,1	0,87	231,38
270,65	1,01	0,09	225,30

T	P	ρ	λ
335,15	899	60,8	270,05
335,3	800	54,4	268,01
335,4	700	48,3	265,51
335,55	601	42,3	263,57
335,7	500	35,8	262,44
335,95	400	29,1	260,94
336,3	311	23,0	259,53
336,6	199	15,1	257,33
337,0	101,5	7,70	255,60
337,2	50,9	3,85	253,82
337,35	24,9	1,95	253,02
337,45	10,1	0,77	252,21
337,6	1,01	0,08	245,43

HELIUM

NEON

T	P	ρ	λ
31,65	898	490	75,86
31,7	802	455	72,94
31,75	701	412,5	69,77
31,8	602	368,5	66,91
31,9	502	320	63,95
32,0	399	265	60,74
32,1	301	209	58,07
32,3	199	145	55,17
32,5	110,4	83,4	52,75
32,7	73,8	56,7	51,74
32,8	50,7	39,1	51,32
32,85	25,3	19,8	50,66
32,95	10,1	7,97	50,27
33,0	1,0	0,80	49,63

T	P	ρ	λ
72,9	929	458	77,71
72,9	852	431	75,50
72,95	802	412	74,52
73,55	752	393	73,17
73,05	697	372	71,67
73,65	650	352	70,47
73,65	601	331	69,0
73,6	550	309	67,72
73,65	499	286	66,49
73,7	451	263	65,32
73,8	400	238	64,05
73,9	351	212,5	62,72
74,0	302	186	61,45
74,0	251	158	60,09
74,15	200	128,5	58,58
74,3	150	98,5	57,29
74,55	103,9	69,4	56,64
74,40	101,2	67,7	56,47
74,7	51,1	34,9	55,54
74,8	25,5	17,6	54,93
74,85	10,1	7,0	54,48
74,9	1,0	0,7	53,85

NEON

T	P	ρ	λ
132,8	964	418	81,35
132,9	902	398	79,81
132,95	802	364	77,50
133,25	701	328	75,58
133,3	651	309	74,43
133,45	602	291	73,46
133,55	549	269	72,38
133,6	500	249	71,23
133,65	450	228	70,06
133,7	400	206,3	68,97
133,95	350	183,5	67,62
134,2	300	160	66,44
133,9	250	135,8	65,64
134,05	200	110,6	64,44
134,1	150	84,5	63,43
134,2	126,9	72,1	62,88
134,3	101,7	58,3	62,35
134,3	75,9	43,9	61,80
134,3	50,7	29,6	61,34
134,4	25,3	14,9	60,80
134,45	10,1	5,93	60,35
134,55	1,0	0,6	59,67

T	P	λ
209,15	947	84,72
209,2	852	82,80
209,2	748	80,82
209,25	701	79,99
209,35	650	79,18
209,4	600	77,94
211,05	551	77,10
211,1	499	76,21
211,1	450	75,29
209,5	392	73,93
211,25	300	72,59
209,7	252	71,41
209,75	202	70,71
209,85	151	69,67
209,9	127	69,33
210,0	102,2	68,59
210,0	76,2	68,11
210,05	50,7	67,86
209,9	25,3	67,50
209,9	10,1	67,12
209,9	1,01	66,22

NEON

T	P	λ
287,7	839	87,50
287,7	802	87,04
287,8	751	86,30
287,9	694	85,18
287,9	652	84,44
287,9	601	83,59
287,9	550	82,74
285,35	495	81,63
285,3	450	80,89
285,45	401	80,09
285,45	351	79,24
285,45	301	78,42
285,6	250	77,47
285,7	201	76,54
285,7	151	76,03
285,7	126,9	75,51
285,75	101,5	75,14
285,7	76,1	74,88
285,8	50,5	74,68
285,8	25,2	74,2
285,85	10,1	73,54
285,9	1,01	73,04

T	P	λ
332,4	960	92,19
332,5	902	91,24
332,6	801	89,60
332,65	701	88,17
332,7	600	86,75
332,8	499	85,22
332,7	398	84,07
332,9	300	82,57
333,0	200	81,16
333,1	101,8	79,53
333,15	50,7	78,73
333,2	25,3	78,27
333,2	10,1	78,00
333,2	1,01	77,11

ARGON

T	P	ρ	λ
29,75	901	918,5	65,10
29,3	840	892,6	62,34
29,5	781	865	59,54
29,45	719	833	56,69
29,3	660	799	53,79
29,2	601	761,5	50,82
29,3	540	718,5	47,64
29,05	480	669	44,39
29,15	419	613,5	41,07
28,9	359	548,5	37,33
28,45	300	479	33,75
28,55	228	375,5	29,41
28,65	160	268,5	25,45
28,45	101,5	171,2	22,28
28,65	50,5	82,9	19,96
28,4	10,1	16,05	18,25
28,4	1	1,7	17,89

T	P	ρ	λ
118,8	949	778	57,50
118,3	900	757	55,71
118,4	830	725	53,32
118,6	760	687	50,68
118,7	689	648	48,11
118,95	620	606	45,34
118,65	549	560	42,62
118,8	480	507	40,06
119,0	410	449	37,11
118,8	340	385	34,33
119,0	270	315	31,53
119,2	201	241	28,84
119,0	149	181	26,95
119,2	102	124	25,27
119,4	50,4	61	23,64
119,5	10,1	12,3	22,42
119,7	1,01	1,23	22,02

ARGON

T	P	ρ	λ
182,6	952	694	53,69
182,65	901	672	52,24
182,75	840	644	50,40
182,8	781	615	48,60
182,85	721	584	46,65
182,9	660	550	44,78
183	596	511	42,82
183	550	481	41,26
182,8	481	434	39,06
182,85	420	389	37,07
182,9	359	341	35,13
183,0	300	291	33,30
183,1	230	229	31,02
183,2	160	163	29,04
182,9	102	105,5	27,28
183,0	50,7	52,5	25,92
183,0	10,1	10,6	24,83
183,0	1,01	1,05	24,53

T	P	ρ	λ
266,95	950	605	51,11
266,95	900	584	50,27
267,1	800	541	47,67
267,2	701	492	45,30
267,3	601	438	42,44
267,0	500	379	39,86
267,15	400	315	37,39
267,4	350	280	36,18
267,15	300	244	34,93
267,25	250	206,5	33,58
267,3	200	169	32,34
267,35	150	128	31,11
267,4	102	88,5	29,94
267,5	50,6	44,5	28,77
267,5	10,1	9,0	27,96
267,55	1,01	0,9	27,56

ARGON

T	P	ρ	λ
333,3	952	552,5	51,36
333,45	901	532	50,25
333,4	800	490,5	47,88
333,45	701	443,5	45,76
333,4	600	393,5	43,50
333,4	500	339	41,24
333,4	401	281	39,10
333,45	300	218	36,81
333,5	200	150	34,62
333,5	101,7	78	32,68
333,6	50,7	39	31,51
333,6	10,1	7,9	30,77
333,65	1,01	0,79	30,40

KRYPTON

T	P	ρ	λ
20,9	924	1928	59,78
20,95	850	1888	57,11
20,95	782	1846	54,75
20,95	719	1804	52,07
21,05	641	1744	49,21
21,1	572	1686	46,19
21,2	499	1607	42,92
20,7	422	1514	38,58
21,2	350	1391	34,88
21,3	300	1284	31,69
21,3	250	1140	28,26
21,15	199	950	24,14
21,05	149	700	19,17
21,2	101,3	439	14,80
21,2	76	310	12,87
21,35	51	197	11,50
21,5	25,3	90	10,39
21,6	9,7	36	9,79
21,9	1,01	3,7	9,40

T	P	ρ	λ
73,15	957	1764	52,19
73,1	903	1728	50,05
73,0	843	1690	47,97
73,0	782	1644	46,04
73,1	721	1596	43,97
73,2	660	1540	41,60
73,0	600	1480	39,36
72,9	541	1414	36,76
73,0	480	1330	34,40
72,85	421	1240	31,67
73,0	360	1125	28,69
72,8	300	987	25,66
72,6	249	844	22,75
72,8	200	685	19,86
72,3	150	508	16,74
72,5	101,3	332	14,37
72,55	76,1	244	13,26
72,7	50,7	158	12,26
72,8	25,3	76,5	11,42
72,9	10,1	30	10,92
72,95	1,01	3,0	10,59

KRYPTON

T	P	ρ	λ
132,45	953	1577	44,75
132,5	901	1540	43,36
132,5	842	1496	41,91
132,6	781	1446	39,97
132,7	721	1390	38,05
132,75	661	1332	36,04
132,80	600	1265	34,04
132,85	547	1198	31,96
132,6	480	1105	29,86
132,5	420	1010	27,46
132,6	358	894	24,96
132,7	300	774	22,73
132,6	250	656	20,65
132,55	200	532	18,59
132,45	150	397	16,64
132,6	101,9	265,5	14,96
132,6	76,2	197	14,11
132,4	51,1	129	13,36
132,45	25,5	65	12,86
132,5	9,9	25,5	12,35
132,55	1,01	2,55	12,12

T	P	λ
208,55	955	39,54
208,6	900	38,34
208,65	840	36,79
208,7	781	35,28
208,75	720	33,66
208,8	661	32,17
207,75	601	30,43
208,85	519	28,13
208,4	443	25,54
208,8	360	23,50
208,65	299	21,65
208,75	250	20,31
208,8	200	18,80
208,8	150	17,45
208,9	101,8	16,20
208,8	76,2	15,48
208,9	50,7	14,94
208,9	25,3	14,38
208,9	10,1	14,07
209,2	1,01	13,86

KRYPTON

T	P	λ
286,7	956	36,76
286,7	901	35,74
286,85	840	34,45
286,9	780	33,07
286,95	720	31,72
287,0	660	30,54
287,1	601	29,04
287,1	535	27,48
286,85	480	26,34
286,95	421	24,91
287,0	359	23,53
286,95	300	22,05
287,0	250	21,01
287,1	200	19,78
286,9	150	18,69
286,95	101,9	17,70
287,0	76,1	17,17
287,0	50,7	16,67
287,0	25,2	16,18
287,05	10,1	15,91
287,0	1,01	15,53

T	P	λ
334,95	949	35,78
335,0	901	34,89
335,05	840	33,59
335,15	781	32,45
335,2	720	31,16
335,25	660	30,03
335,3	601	28,84
335,15	519	27,00
335,0	444	25,31
335,3	380	24,16
335,25	300	22,47
335,3	249	21,55
335,3	200	20,53
335,2	150	19,63
335,25	101,9	18,68
335,3	76,4	18,16
335,3	50,7	17,71
335,3	10,1	16,98
335	1,01	16,80

XENON

T	P	ρ	λ
31,45	958	2698	61,71
31,5	900	2670	60,38
31,45	800	2622	57,60
31,3	701	2566	54,73
31,1	600	2504	51,52
31,0	500	2436	48,11
30,95	400	2344	44,31
30,6	299	2232	39,91
30,6	200	2060	34,68
30,2	150,5	1935	31,34
29,95	126,5	1844	29,44
29,95	101,2	1687	27,88
29,95	81,6	1401	27,37
30,05	71,0	885	23,75
30,0	61,3	570	12,28
29,9	51,9	408	9,46
29,75	24,8	148	6,68
29,15	1,01	6	5,65

T	P	ρ	λ
72,6	956	2544	54,56
72,8	900	2510	53,22
72,9	800	2450	50,28
73,0	700	2384	47,33
73,1	600	2306	44,15
73,2	519	2232	41,23
72,8	500	2218	40,57
72,75	400	2098	36,61
72,75	300	1932	31,92
72,55	249	1812	29,03
72,45	200	1640	25,84
72,5	175	1520	23,76
72,65	149	1336	21,55
72,9	127,5	1096	18,99
73,0	101,3	772	14,25
72,8	76,5	492	10,70
72,75	51,5	291	8,47
72,9	25,5	129	7,15
72,55	1,01	5,2	6,28

XENON

T	P	ρ	λ
132,75	952	2328	46,19
132,8	899	2291	44,88
132,9	800	2220	42,13
132,85	700	2158	39,20
132,7	590	2028	35,77
132,9	500	1914	32,62
133,0	400	1752	28,65
133,0	300	1510	24,02
132,8	250	1336	21,25
132,8	200	1101	18,10
132,9	150	796	14,35
132,9	127	653	12,64
132,8	100,7	491	11,03
132,65	76,0	350	9,62
132,75	51,5	223	8,67
132,8	25,1	103	7,86
132,85	10,3	41	7,36
132,85	1,01	4,1	7,17

T	P	λ
209,3	952	38,87
209,1	901	37,65
208,8	800	35,07
209,0	700	32,57
209,0	600	29,56
209,0	500	26,47
208,8	461	25,03
209,2	400	22,93
209,05	299	19,05
209,05	200	14,78
209,0	150	12,49
208,95	101,6	10,91
209,05	51,5	9,30
209,05	25,0	8,73
209,1	9,9	8,39
209,2	1,01	8,29

XENON

T	P	λ
287,1	953	34,19
286,9	900	33,15
287,05	800	30,75
287,0	700	28,32
287,1	600	25,80
287,1	573	25,19
287,1	500	23,15
287,0	400	20,36
287,15	300	17,26
287,05	200	14,24
286,95	150	12,68
287,0	101,6	11,48
286,95	52,2	10,30
287,0	25,3	9,72
287,0	10,1	9,57
287,0	1,01	9,30

T	P	λ
332,4	953	32,37
332,5	900	31,33
332,6	800	29,32
332,9	701	27,04
333,1	602	24,92
333,15	500	22,20
332,85	567	23,77
333,15	400	19,60
333,1	300	16,94
333,0	200	14,37
333,0	101,5	12,16
332,9	51,7	11,11
332,85	25,1	10,35
332,85	10,1	10,21
332,85	1,01	10,06

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D . I . E . T . A . T
THESE DE : ES - SCIENCES . PHYSIQUES

NOM : T . U . F . E . U

Prénoms : ROLAND

né le 13 MAI . 1941 à ESSE . (ILLE & VILAINE) . Dép^t : - . . .

1ère THESE : * ETUDE EXPERIMENTALE EN FONCTION DE LA TEM-
PERATURE ET DE LA PRESSION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DE . . .
L'ENSEMBLE DES GAZ RARES ET DES MELANGES HELIUM-ARGON. * . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le . . 5 . MAI . 1971.

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke.

